

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA A
SUSTENTABILIDADE - CCTS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

Maria Natália Castanho

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
POLIMÉRICOS DE AMIDO DE MILHO COM
INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CEVADA**

Sorocaba

2020

Maria Natália Castanho

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DE
AMIDO DE MILHO COM INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE
CEVADA**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais para obtenção
do título de Mestre em Ciência dos
Materiais

Orientação: Profa. Dra. Jane Maria
Faulstich de Paiva

Financiamento: CAPES

Sorocaba

2020

Castanho, Maria Natália

Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho com incorporação de fibras de bagaço de cevada / Maria Natália Castanho. -- 2020.
110 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador: Jane Maria Faulstich de Paiva

Banca examinadora: Daniel Komatsu, Janaína Braga do Carmo

Bibliografia

1. Amido de milho. 2. Bagaço de cevada. 3. Filmes poliméricos. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maria Natalia Castanho, realizada em 25/03/2020:

Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar

Profa. Dra. Janaina Braga do Carmo
UFSCar

Prof. Dr. Daniel Komatsu
Fatec-SO

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância do(s) membro(s) Jane Maria Faulstich de Paiva Janaina Braga do Carmo, Daniel Komatsu e, depois das arguições e deliberações realizadas, o(s) participante(s) à distância está(ão) de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora redigido neste relatório de defesa.

Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Maria Natália Castanho

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS A
BASE DE AMIDO DE MILHO COM INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE
BAGAÇO DE CEVADA**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais para obtenção do título de
Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador(a):

Prof(a). Dr.(a) Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar / Campus Sorocaba

Examinador(a):

Prof(a). Dr.(a) Janaína Braga do Carmo
UFSCar / Campus Sorocaba

Examinador(a):

Prof. Dr. Daniel Komatsu
Fatec / Sorocaba

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir e ter me dado forças para a realização desta etapa em minha vida.

À Prof. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva pela confiança, conhecimento compartilhado e tempo dedicado.

Ao Prof. Dr. Vagner R. Botaro, e a Karina Palmezani do Carmo pela autorização e realização dos ensaios no equipamento de DMTA.

À Prof. Dra. Janaina Braga do Carmo, ao Dr. Leonardo Machado Pitombo, pela oportunidade e auxílio na execução do teste de biodegradação, utilizando o cromatógrafo à gás.

À Profa. Dra. Elisabete Frollini e ao Dr. Luiz Antônio Ramos pelas análises térmicas realizadas no Instituto de Química de São Carlos IQSC/USP.

À Profa. Dra. Eliana Ap. de Rezende Duek e ao Lucas Camargo pelas análises de FTIR realizadas na Pontifícia Universidade Católica de São Paulo (PUC-SP/Campus Sorocaba).

Ao PPGCM-So pela disponibilidade do uso de equipamentos multiusuário, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca HITACHI, modelo TM3000 e o Difrátômetro de Raios-X (DRX), marca Shimadzu, modelo 6100.

À Dra. Karen de Souza do Prado pela execução das análises de DRX.

À cervejaria Bamberg pelo fornecimento do bagaço de cevada.

À UFSCar-So e ao PPGCM-So pela oportunidade de execução deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida.

À minha família por todo amor e apoio dedicado.

Ao meu namorado Anderson por todo incentivo e apoio.

Aos colegas de laboratório, pelos bons momentos vividos.

À todos que de alguma forma colaboraram ou estiveram presentes durante a realização deste trabalho.

***“Obstáculos são aquelas coisas assustadoras que você vê
quando desvia os olhos do seu objetivo”.***

Henry Ford

RESUMO

Castanho, Maria Natália. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Poliméricos de Amido de Milho com Incorporação de Fibras de Bagaço de Cevada. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2020.

O interesse no uso de amido para obtenção de filmes biodegradáveis vem crescendo por ser uma fonte natural, renovável, abundante e de baixo custo. Porém, geralmente, os filmes de amido apresentam baixos valores de propriedades mecânicas. Assim, este trabalho utiliza o bagaço de cevada, resíduo proveniente da indústria cervejeira, como uma opção de reforço para filmes a base de amido de milho, mantendo a propriedade de biodegradabilidade. Com este objetivo foram desenvolvidos filmes de amido com incorporação de 1 a 5% de fibras de bagaço de cevada com três diferentes granulometrias (35, 60 e 100 *mesh*). Para a obtenção dos filmes foi utilizado um aparelho de micro-ondas para aquecimento e, na sequência, moldados por *casting*. Foram realizados ensaios mecânicos de tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas amostras fraturadas, análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), termogravimetria (TG) e a derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), ângulo de contato, ensaio de biodegradação e fitotoxicidade. Nos ensaios de tração apresentaram melhores resultados os filmes contendo 2,5% de cevada com granulometria de 35 *mesh*, e o filme contendo 1% de cevada de 100 *mesh*, com resistência a tração de 0,94 e 0,88 MPa e deformação de 14,13 e 23,54%, quando comparados com o filme de amido sem adição de cevada. As análises de DMTA determinaram a temperatura de transição de vítrea dos filmes em aproximadamente $-46,7^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1,8^{\circ}\text{C}$). As análises térmicas revelam que a adição do bagaço da cevada proporcionou a estabilidade térmica dos filmes. O ensaio de ângulo de contato revelou caráter hidrofílico dos filmes. Para os filmes utilizados no ensaio de biodegradação, foi possível observar maiores emissões de CO_2 para os filmes contendo cevada, devido a maior presença de carbono nestes filmes.

Palavras-chave: Filmes poliméricos. Filmes biodegradáveis. Amido de milho. Bagaço de cevada.

ABSTRACT

Interest in the use of starch for biodegradable films is growing due to being a natural, renewable, abundant and low cost source. However, starch films generally have low values of mechanical properties. Thus, this work uses barley bagasse, a residue from the brewing industry, as a reinforcement option for corn starch films, maintaining the biodegradability property. For this purpose, starch films were developed with incorporation of 1 to 5% of barley bagasse fibers in three different particle sizes (35, 60 and 100 mesh). To obtain the films was used a microwave apparatus for heating and, subsequently, cast by casting. Mechanical tensile tests, scanning electron microscopy (SEM) in fractured samples, dynamic mechanical-thermal analysis (DMTA), thermogravimetric analysis (TGA) and derivative (DTG), differential exploratory calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (DRX), contact angle, biodegradation and toxicity tests were performed. In the tensile tests, the best results were for the films containing 2.5% barley with 35 mesh grain size and the film containing 1% barley with 100 mesh grain size, with tensile strength of 0.94 and 0.88 MPa and deformation 14,13 and 23.54%, when compared with barley film without added barley. DMTA analyzes determined the glass transition temperature of the films at approximately -46.7°C ($\pm 1.8^{\circ}\text{C}$). Thermal analysis revealed that the addition of barley bagasse affected the thermal stability of the films. The contact angle test revealed hydrophilic character for the films. For the films used in the biodegradation test it was possible to observe higher CO_2 emissions for the films containing barley, due to the higher carbon presence in these films.

Keywords: Polymeric films. Biodegradable films. Corn starch. Barley bagasse.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b).	17
Figura 2 – Amido e cevada utilizados para produção dos filmes.	25
Figura 3 - Bagaço de cevada peneirado em peneiras de 35 (a), 60 (b) e 100 (c) mesh, respectivamente.	26
Figura 4 - Processo de moldagem dos filmes.....	27
Figura 5 - Filme de amido obtido.....	28
Figura 6 - Filmes de amido com incorporação de 1,0% (a), 2,5% (b) e 5,0% (c) de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 35 mesh.....	28
Figura 7 - Filmes de amido com incorporação de 1,0% (a), 2,5% (b) e 5,0% (c) de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 60 mesh.....	28
Figura 8 - Filmes de amido com incorporação de 1,0% (a), 2,5% (b) e 5,0% (c) de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 100 mesh.....	29
Figura 9 - Anel volumétrico com solo saturado.....	35
Figura 10 - Amostras dos filmes em rede de polietileno.	38
Figura 11 - Sistema de incubação e coleta dos gases.	39
Figura 12 - Béqueres contendo solo e amostras dos filmes.	41
Figura 13 – Amostras dos filmes anteriormente a adição de terra e das sementes.	42
Figura 14 – Sementes de alface após serem plantadas.....	42
Figura 15 - Gráfico dos valores médios relacionados a resistência a tração (tensão) máxima (MPa) dos corpos de prova ensaiados, e seus respectivos desvios padrão.....	45
Figura 16 - Gráfico dos valores médios relacionados a deformação máxima (%) dos corpos de prova ensaiados, e seus respectivos desvios padrão.	45
Figura 17 - Imagens de MEV do filme de amido, com ampliações de 150x e 200x.....	47
Figura 18 – Imagens de MEV dos filmes de amido contendo: (a) 2,5% de bagaço de cevada de 35 mesh; e (b) 5% de bagaço de cevada de 35 mesh, com ampliação de 200x.....	48
Figura 19 – Imagens de MEV do filme de amido contendo 1% de bagaço de cevada (60 mesh) com ampliação de (a) 150x e (b) 250x.....	49

Figura 20 - Imagens de MEV do filme contendo 1% de bagaço de cevada (100 mesh), com ampliação de (a) 200x e (b) 400x.	49
Figura 21 - Curvas de módulo de armazenamento (MPa) dos filmes, obtidas por DMTA.....	51
Figura 22 - Curvas de módulo de perda E" (MPa) dos filmes, obtidas por DMTA.	52
Figura 23 - Curvas de Tan Delta (MPa) dos filmes, obtidas por DMTA.	54
Figura 24 – Curvas de TG dos filmes de amido com e sem incorporação de bagaço de cevada.....	57
Figura 25 – Curvas de DTG dos filmes de amido com e sem incorporação de bagaço de cevada.....	58
Figura 26 - Curvas de DSC para os filmes analisados.	60
Figura 27 - Espectro de FTIR do amido de milho.	61
Figura 28 - Espectro de FTIR do bagaço de cevada.	62
Figura 29 - Espectro de FTIR do filme de amido sem adição de bagaço de cevada e dos filmes contendo de bagaço de cevada.	63
Figura 30 - Difrátômetro do amido de milho nativo.	65
Figura 31 - Difrátômetros do bagaço de cevada de diferentes granulometrias	66
Figura 32 - Difrátômetro dos filmes de amido com bagaço de cevada com diferentes granulometrias.....	68
Figura 33 - Fluxo médio de CH ₄ no período de 94 dias.	71
Figura 34 – Fluxo médio acumulativo de CH ₄ no período de 94 dias.	72
Figura 35 - Fluxo médio de CO ₂ no período de 94 dias.....	73
Figura 36 – Fluxo médio acumulativo de CO ₂ no período de 94 dias.	74
Figura 37 – Fluxo médio de N ₂ O no período de 94 dias.....	76
Figura 38 - Fluxo médio acumulativo de N ₂ O no período de 94 dias.....	76
Figura 40 – Comparação dos filmes em relação a conversão de CO ₂ eq total..	78
Figura 41 - Fotografias das amostras retiradas do solo após 94 dias.....	81
Figura 42 – Fotografias das amostras retiradas do solo semanalmente durante período de 63 dias.	83
Figura 43 - Imagens de MEV de amostras de filmes de amido retirados do solo após 14 dias.....	84
Figura 44 - Imagens de MEV de amostras de filme de amido retiradas do solo após 28 dias com ampliações de 100x e 200x.....	84

Figura 45 – Plântulas de alface após 30 dias de plantio..... 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidades de amilose e amilopectina em amido de diferentes fontes.....	19
Tabela 2 - Composição dos filmes.	26
Tabela 3 - Dados para o cálculo da umidade residual.....	34
Tabela 4 - Dados para cálculo da densidade aparente e capacidade de campo.	36
Tabela 5 - Média e desvio padrão referentes a resistência à tração (tensão) máxima (MPa) e deformação (%), dos filmes ensaiados em tração.	44
Tabela 6 - Valores de módulo de armazenamento (E') em determinadas temperaturas.....	51
Tabela 7 - Valores de módulo de perda (E'') em determinadas temperaturas.	53
Tabela 8 - Temperaturas médias de transição vítrea por Tan Delta para os filmes de amido com e sem adição de cevada.	54
Tabela 9 – Valores e estágios de degradação térmica dos filmes das curvas TG e DTG. Temperaturas iniciais (Ti), finais (Tf) e máximas (Tmáx), e percentuais de perda de massa (%).	58
Tabela 10 - Valores de ângulos de contato para os filmes de amido com e sem adição de bagaço de cevada.	69
Tabela 11 - Dias de coleta de gases.	70
Tabela 12 - Resultado da análise elementar realizadas nas amostras.	77
Tabela 13- Valores de potenciais de aquecimento global em relação ao CO ₂ (GWP).....	78
Tabela 14 – Valores médios de emissões de CH ₄ , N ₂ O, CO ₂ e CO ₂ eq.....	79
Tabela 15 - Comparativo de emissões de CO ₂	79
Tabela 16 - Tabela de dados das plântulas de alface.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
C	Carbono
CC	Capacidade de Campo
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CH₄	Metano
CO₂	Dióxido de Carbono
CRR	Crescimento Relativo da Radícula
DA	Densidade Aparente
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DRX	Difratômetro de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
E'	Módulo de Armazenamento de Energia
E''	Módulo de Perda de Energia
EDC	Detector de Captura de Elétrons
FID	Detector de Ionização de Chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier
H	Hidrogênio
H₂O	Água
IG	Índice de Germinação
ISO	Organização Internacional de Normalização
M	Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N	Nitrogênio
N₂O	Óxido Nitroso
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PA	Porção aérea
PBAT	Poli (butileno adipato co-tereftalato)
PF	Peso fresco
PGR	Porcentagem de Germinação Relativa

PLA	Poli (ácido láctico)
PR	Porção radicular
PS	Peso seco
Tan δ	Tangente delta, Fator de Perda de Energia
T_f	Temperatura de fusão
T_f	Temperatura Final
TFSA	Terra Fina Seca ao Ar
TG	Termogravimetria
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_i	Temperatura Inicial
T_m	Temperatura de Fusão (<i>melting</i>)
T_{máx}	Temperatura Máxima
V	Volume

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Amido	16
2.2 Amido Termoplástico	17
2.3 Fibras Vegetais	19
2.4 Polímeros Biodegradáveis	21
3 OBJETIVOS	24
4 METODOLOGIA	25
4.1 Materiais	25
4.2 Preparação do Bagaço de Cevada	25
4.3 Preparação dos Filmes	26
4.4 Caracterização dos Filmes	29
4.4.1 Ensaio de Tração	29
4.4.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	29
4.4.3 Análise Térmica Dinâmico Mecânica – DMTA	30
4.4.4 Termogravimetria (TG) e Derivada (DTG)	30
4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	30
4.4.6 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	31
4.4.7 Difração de Raios-X (DRX)	31
4.4.8 Ângulo de Contato	32
4.4.9 Ensaio de Biodegradação	32
4.4.9.1 Caracterização do solo	32
4.4.9.1.1 Umidade residual	33
4.4.9.1.2 Densidade aparente e capacidade de campo	34
4.4.9.1.3 Granulometria	36

4.4.9.2	Preparação dos microcosmos	37
4.4.9.3	Coleta dos gases	38
4.4.10	Análise Elementar – CHN.....	40
4.4.11	Acompanhamento visual da degradação do material	40
4.4.12	Teste de Massa Seca	41
4.4.13	Análise Estatística.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Ensaio de tração	44
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
5.3	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA.....	49
5.4	Termogravimetria (TG) e Derivada (DTG)	55
5.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	58
5.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	60
5.7	Análises de DRX	64
5.8	Ângulo de Contato	68
5.9	Ensaio de Biodegradação	70
5.10	Teste de Massa Seca	85
6.	CONCLUSÕES.....	88
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89
8.	REFERÊNCIAS.....	90

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS DE AMIDO DE MILHO COM INCORPORAÇÃO DE FIBRAS DE BAGAÇO DE CEVADA

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os polímeros e seus derivados tornaram-se materiais do cotidiano da vida humana. Estes materiais poliméricos podem oferecer boas propriedades mecânicas, térmicas, isolantes, de condução e resistência à corrosão, com considerável redução de peso em comparação com metais e suas ligas. A utilidade dos polímeros também inclui as áreas de agricultura, aeroespacial, automobilística, construção, esportes, doméstica e outras (PLASTICS EUROPE, 2013). Porém, os resíduos de plásticos descartados inadequadamente constituem um problema ambiental crescente devido à dificuldade de sua remoção do ambiente, e ao longo tempo de degradação.

De acordo com dados da Plastics Europe (2019), cerca de 359 milhões de toneladas de plásticos foram produzidos em todo o mundo em 2018. O setor de embalagem é o principal mercado para materiais plásticos, sendo responsável por aproximadamente 40% do plástico produzido (SARDON; DOVE, 2018). A aceleração rápida da produção de plástico, a qual tem sido praticamente dobrada a cada 15 anos, tem superado todos os outros materiais fabricados pelo homem. Ainda, muitas vezes, o uso do plástico, é diferente de outros materiais; por exemplo, metade de todo o aço produzido é usado na construção civil, com uma duração de décadas. No entanto, metade de todo o plástico produzido é utilizado para aplicações de uso único, se tornando lixo em menos de um ano (PARKER, 2019).

A previsão é que até 2050 a produção global de plásticos ultrapassará 500 milhões de toneladas. Essa produção crescente, combinada com o rápido descarte, leva à previsão de que, até 2050, haverá mais plásticos do que peixes no mar (THE ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2017).

A maioria dos produtos plásticos atualmente utilizados não são biodegradáveis e seu custo está aumentando constantemente, pois são produzidos a partir de recursos não renováveis, como o petróleo. Além das

preocupações ambientais, a escassez contínua desses recursos fósseis também contribui para o aumento no interesse em polímeros produzidos a partir de materiais de fontes renováveis, e de custos reduzidos. Entre os polímeros biodegradáveis de fonte natural, o amido tem sido visto como um material promissor devido à sua disponibilidade e baixo custo, apresentando biodegradação total, sem produzir resíduos tóxicos (MONTERO et al., 2017).

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos utilizando o amido em diferentes áreas de aplicação, como na área médica, desenvolvendo curativos e eletrodos descartáveis (NASERI-NOSAR; ZIORA, 2018); embalagens para alimentos, substituindo as embalagens convencionais que geralmente são de uso único (NIRANJANA PRABHU; PRASHANTHA, 2018); embalagens para o setor agrícola (ROSSETO et al., 2019), e entre outros usos.

Os materiais poliméricos a base de amido são uma opção promissora em relação aos polímeros sintéticos, pois possuem propriedades que viabilizam sua produção, além de serem provenientes de fonte natural, renovável, abundante e de baixo custo, constituindo materiais sustentáveis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

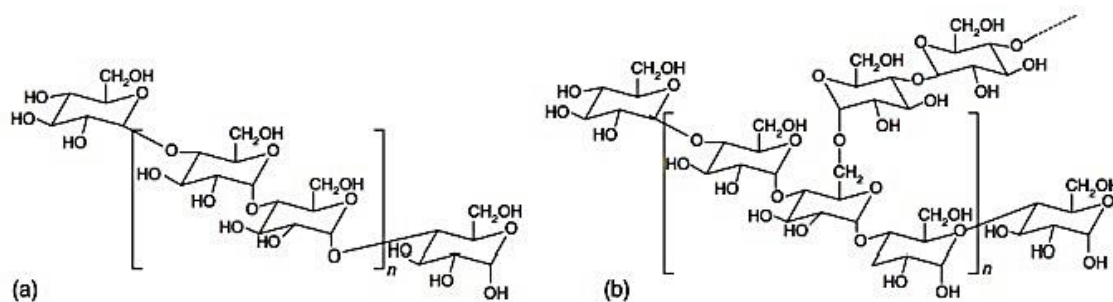
2.1 Amido

Entre os polímeros de origem natural, o amido vem recebendo atenção especial por ser uma das mais abundantes matérias-primas polissacarídicas de fonte renovável e de fácil disponibilidade no mundo. O amido constitui mais de 60% da composição dos grãos de cereais, tubérculos e leguminosas e é relativamente simples de ser separado dos outros componentes (JIMÉNEZ et al., 2012).

Amido nativo é o termo utilizado para descrever o amido na forma em que é encontrado em plantas como batata, trigo, mandioca, arroz e milho. Nas plantas, o amido ocorre na forma de grânulos e estes grânulos variam em forma, tamanho e proporções relativas de amilose e amilopectina dependendo da sua fonte (NAFCHI et al., 2013). O amido é, portanto, descrito de acordo com sua fonte vegetal, como amido de milho, amido de batata, amido de arroz e assim por diante.

O amido é composto basicamente de dois componentes, a amilose (molécula linear) e a amilopectina (molécula ramificada), representadas na figura 1, com quantidades relativas de cada componente variando de acordo com sua fonte vegetal. As propriedades formadoras de filme, bem como condições de processamento, dependem dessa relação entre amilose e amilopectina (JIMÉNEZ et al., 2012). Os filmes formados apenas com cadeias curtas e ramificadas de amilopectina geralmente são frágeis, enquanto que os filmes contendo cadeias lineares de amilose são mais estáveis e mais resistentes, pois o teor de amilose no amido tem um grande impacto nas propriedades mecânicas e de barreira à água dos filmes de amido (ZHONG et al., 2018).

Figura 1 - Estruturas da amilose (a) e da amilopectina (b).



Em sua grande parte, as moléculas de amilose (massa molar aproximada de $10^5 - 10^6$ g/mol) são lineares. As moléculas de amilose podem variar em sua distribuição de massa molar e em seu grau de polimerização, o que afeta sua viscosidade, essencial no processamento e comportamento de cristalização do produto. A amilopectina é um polissacarídeo extenso e ramificado, que apesar de sua massa molar ($10^7 - 10^9$ g/mol), sua viscosidade é relativamente baixa, em relação a amilose, devido ao grande número de ramificações (BRITO et al., 2011; CHIOU et al., 2005).

2.2 Amido Termoplástico

O amido de milho é um ingrediente amplamente disponível na indústria alimentícia, onde é usado como espessante, agente gelificante, agente de volume e agente de retenção de água. Embora o amido seja usado em produtos da indústria alimentícia, em quase todas as aplicações, o amido deve ser gelatinizado para o uso, inclusive para a formação de filmes.

O amido termoplástico é um material obtido pela desestruturação dos grânulos de amido, onde o processo básico para sua produção envolve a formação de uma dispersão aquosa de amido, à qual um plastificante é adicionado (tipicamente, glicerol ou sorbitol), seguido de aquecimento e agitação. A estrutura de amido cristalino é perdida quando é submetida a temperaturas entre 70-90°C; e é caracterizado pela hidratação, inchaço, perda de birrefringência e cristalinidade das cadeias de amido, formando uma dispersão de amido gelatinizado, a qual é moldada e seca para produzir uma película (CHEN et al., 2017, JIMÉNEZ et al., 2012).

Os grãos de amido são geralmente processados por aquecimento em meio aquoso, o que resulta em sua gelatinização. Durante o processo de termoplasticização, a água e o plastificante são de grande importância, pois agem como um lubrificante facilitando a mobilidade das cadeias poliméricas devido à perda de ordem molecular e fusão dos cristaltos do amido, retardando a retrogradação do material (NAFCHI et al., 2013).

Durante a secagem, o amido gelatinizado sofre um fenômeno denominado de retrogradação. Onde as moléculas do amido vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes; assim, as cadeias começam a se reassociar num estado mais ordenado. Essa reassociação resulta no enredamento ou na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas (ELIASSON, 1996; DENARDIN; DA SILVA, 2009).

Geralmente, um plastificante é incorporado em um polímero com finalidade de aumentar a flexibilidade e a aplicabilidade do material. No caso do amido, sem a presença do plastificante, o processo de gelatinização não ocorre, devido a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m ou T_f) do amido puro e seco serem menores que sua temperatura de decomposição. A água tem sido o plastificante mais comum usado no processamento do amido, porém seu uso isolado não apresenta bons resultados no material final. Assim, a utilização de outros plastificantes como glicóis e açúcares se faz necessário para baixar sua T_g e aumentar a ductilidade do material (BRITO et al., 2011; CHIOU et al., 2005). No caso, as moléculas plastificantes penetram nos grânulos de amido e destroem as ligações internas de hidrogênio do amido em altas temperaturas e sob cisalhamento. Essas moléculas substituem as interações amido-amido, por interações amido-plastificante. A rede de amido pode ser facilmente deformada sem ruptura, pois as moléculas de plastificante são menores e mais maleáveis que as moléculas de amido (NAFCHI et al., 2013).

Outro fator que causa influência nas propriedades de materiais à base de amido é a relação amilose/amilopectina. Resistências mecânicas superiores podem ser alcançadas nestes tipos de polímeros quando o teor de amilose é maior. Tanto o módulo de tensão como o limite de elasticidade do amido também podem ser melhorados com o aumento do teor de amilose no amido (SUDHARSAN et al., 2016). A tabela 1, apresenta a relação amilose/amilopectina de amidos de diferentes fontes.

Tabela 1 – Quantidades de amilose e amilopectina em amido de diferentes fontes.

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	28	72
Trigo	28	72
Arroz	30	70
Mandioca	14	84
Batata	18	81

Fonte: Adaptado de Alves, (2018, p.23).

O estudo do uso de amido como filme plástico tem sido registrado na literatura há muitos anos e inúmeras pesquisas foram feitas sobre o amido, porém, a sua utilização ainda é limitada devido suas propriedades mecânicas relativamente baixas e seu forte caráter hidrofílico, o qual se deve a ação da amilose que se dissolve na água e a amilopectina que incha na presença da mesma. Assim, o amido se desintegra na água e perde suas propriedades quando exposto à umidade (DE CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001). Porém é possível superar essas desvantagens através de uma modificação adicional. Uma alternativa utilizada para melhorar as propriedades dos filmes à base de amido é a adição de alguns tipos de partículas orgânicas, mantendo a segurança e a biodegradabilidade dos filmes como, por exemplo, as fibras vegetais (LI et al., 2018).

2.3 Fibras Vegetais

A adição de fibras, partículas como reforços ou cargas rígidas à matriz para desenvolver um compósito, geralmente, é a técnica mais eficiente para melhorar propriedades em materiais poliméricos. Tais fibras ou partículas desempenham um papel importante no desenvolvimento estrutural dos materiais poliméricos e podem atuar como agentes de reforço, os quais melhoram não apenas as propriedades mecânicas, mas também as propriedades de barreira, transferindo a tensão superficial da matriz para o material de carga (ALI, 2017).

Muitos grupos de pesquisa têm utilizado reforços ou cargas, como nanotubos de carbono, grafite e argila, que melhoram as propriedades mecânicas e térmicas do amido termoplástico, porém, alguns destes reforços geralmente ocasionam um alto custo para o produto final. Além disto, a adição de qualquer carga quimicamente extraída, incluindo as cargas em nanoescala, são potencialmente prejudiciais à saúde humana, pois podem também conter resíduos tóxicos. Nos Estados Unidos, por exemplo, o uso de cargas em nanoescala, para o desenvolvimento de biomateriais ou embalagens para alimentos não é permitido pela FDA (Food and Drug Administration) (ALI, 2017).

As fibras vegetais são compostas basicamente de celulose, hemicelulose (polioses – misturas de açúcares de baixa massa molar) e lignina. A celulose é o principal componente obtido a partir das fibras vegetais, e sua quantidade determina a resistência e a rigidez das fibras (THAKUR; THAKUR; GUPTA, 2014). A eficiência da celulose se deve à natureza cristalina e seu caráter hidrofílico, que faz com que sejam compatíveis com a maioria dos polímeros naturais, uma vez que oferece maior concentração de grupos hidroxila em sua superfície, as quais estão disponíveis para ligações de hidrogênio (ALI et al., 2019).

A quantidade de hemicelulose (polioses) e a celulose controla a absorção da umidade, a biodegradação e as propriedades de degradação térmica das fibras celulósicas naturais, enquanto a lignina é relatada como a mais termicamente estável entre os três constituintes das fibras, mas é sensível à radiação UV e é responsável pela degradação das fibras sob radiação ultravioleta (THAKUR; THAKUR; GUPTA, 2014).

O reforço de filmes de amido com fibras naturais é um bom exemplo de compósitos de polímeros de fonte de recursos renováveis e uma opção para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Essas novas misturas e compostos estão ampliando a utilização de polímeros de recursos renováveis em novos produtos de valor agregado (YU; DEAN; LI, 2006). Para se obter um produto de menor custo, os resíduos da agricultura e da indústria têm sido utilizados como cargas em filmes de amido, como bagaços, cascas e palhas. Além disso, essas cargas requerem menores quantidades de energia para produção, quando comparadas com a produção de fibras sintéticas (ALI, 2017; SAETUN et al., 2017).

A utilização de fibras naturais obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar, serragem de madeira, casca de arroz, dentre outros, tem sido bastante citados na literatura (COLLAZO-BIGLIARDI; ORTEGA-TORO; CHIRALT BOIX, 2018; MOTAUNG; MOCHANE, 2018; PRACHAYAWARAKORN; HANCHANA, 2017; SAIEH et al., 2019; SINGH et al., 2019). Atualmente, existe um crescente interesse no reaproveitamento de resíduos lignocelulósicos gerados pelas agroindústrias, que são, em geral, subprodutos tais como resíduos de maçã, sabugo de milho, cascas de soja e a cevada utilizada na produção de cerveja.

Segundo levantamento realizado pelo Sistema de Controle de Produção de Bebidas (SICOBEB), em 2016 o Brasil produziu cerca de 14,11 bilhões de litros de cerveja, gerando aproximadamente 2,822 bilhões de Kg de bagaço de cevada.

O bagaço de cevada também conhecido por bagaço de malte ou resíduo úmido cervejeiro (RUC) é obtido no final do processo industrial de produção de cerveja sendo considerado um material lignocelulósico, contendo cerca de 17% de celulose, 28% polissacarídeos não celulósicos, 28% de lignina e outros componentes, apresentando-se como resíduo atóxico, de aparência pastosa e de alta granulometria (DE URZEDO, 2013).

2.4 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são definidos como materiais que se degradam completamente formando dióxido de carbono, metano, água, compostos orgânicos ou biomassa, pela ação enzimática de microrganismos naturais, como bactérias, fungos e algas (SAWADA, 2002). Desta forma, os microrganismos são grandes aliados naturais da humanidade na luta pela redução de resíduos plásticos. Por conseguinte, não importa muito se foram produzidos a partir de matéria-prima de recursos fósseis ou de recursos naturais, pois os polímeros biodegradáveis são ecologicamente corretos do ponto de vista de sua biodegradabilidade (SAWADA, 2002; IWATA, 2015).

A biodegradação de um material é um processo que envolve microrganismos procarióticos quimiorganotróficos (bactérias) e eucarióticos (fungos e protozoários), capazes de excretar enzimas (despolimerases) capazes de romper algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero. O

processo de biodegradação depende das condições do ambiente, bem como do material ou aplicação em si. Conseqüentemente, podendo variar o processo e seu resultado. (CHIOU et al., 2005; BRITO et al., 2011; RUJNIC-SOKELE; PILIPOVIĆ, 2017).

Durante a biodegradação dos polímeros, os microrganismos excretam exoenzimas que desintegram complexos poliméricos em moléculas menores, como dímeros e monômeros (AHMED et al., 2018). Assim, as moléculas muito menores, passam através de membranas semipermeáveis de uma célula bacteriana para serem usadas como fonte de energia e carbono (GU, 2003; JAYASEKARA et al., 2003). A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio, denominadas biodegradação aeróbica e anaeróbica, respectivamente.

O principal mecanismo envolvido na biodegradação de polímeros é a aderência de microrganismos ao polímero, seguida de colonização superficial. A hidrólise enzimática dos polímeros é baseada em dois passos: primeiro, as enzimas se ligam ao substrato do polímero, seguido pela divisão hidrolítica (AHMED et al., 2018), resultando em oligômeros, dímeros e monômeros com massas molares de menores valores e que acabam sendo convertidos em CO₂ e H₂O por mineralização (TOKIWA et al., 2009).

De acordo com a European Bioplastics (2008), os plásticos biodegradáveis encontram uso em muitas aplicações de curta vida útil, onde a biodegradabilidade é uma característica vantajosa. Como nas seguintes aplicações:

- Sacos de lixo compostáveis para coleta e transporte de lixo orgânico. Eles podem aumentar a quantidade de resíduos orgânicos coletados, reduzir o volume final ocupado nos aterros e melhorar o processo de compostagem e a qualidade do composto.
- Filme de cobertura biodegradável para plantações, que pode ser lavrado no campo depois de usados, oferecendo a oportunidade de reduzir os custos de mão-de-obra e descarte.
- Produtos de *catering* para eventos, como bandejas, copos, pratos, talheres, que podem ser descartados após o uso, juntamente com os restos de alimento.

- Embalagens de filme para alimentos com curto prazo de validade. Isso inclui bolsas sacos, redes e bandejas para frutas e vegetais. Os alimentos com prazo de validade expirados podem ser descartados, sem a necessidade de separação da embalagem e do conteúdo.
- Embalagens rígidas, como recipientes e garrafas. Garrafas fabricadas, por exemplo, com PLA podem ser utilizadas para bebidas sem gás e produtos lácteos.

A utilização de plásticos biodegradáveis é ambientalmente adequada em diversas aplicações, e devem ser aplicados essencialmente quando o descarte do produto é iminente ou quando a separação e reciclagem é difícil de ocorrer.

3 OBJETIVOS

Desenvolver filmes poliméricos a base de amido de milho com incorporação de fibras de bagaço de cevada, resíduo de indústria cervejeira, em diferentes quantidades (1, 2,5 e 5%) e granulometrias (35, 60 e 100 *mesh*).

Analisar propriedades mecânicas dos filmes através de ensaio de tração e propriedades térmicas.

Realizar ensaio de biodegradabilidade nos filmes desenvolvidos, através do estudo das emissões de gases metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂) e óxido nitroso (N₂O).

Realizar testes de toxicidade com os filmes que apresentarem os melhores resultados de propriedades mecânicas, para avaliar possível aplicação na área agrícola.

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

Para preparação dos filmes foram utilizados o amido de milho nativo comercial Amilogill 2100, contendo 25% de amilose e 75% de amilopectina, fornecido pela Cargill Agrícola S.A.; e resíduo de bagaço de cevada fornecido pela cervejaria Bamberg, Sorocaba-SP. Foram utilizados também glicerina bidestilada (Cromato Produtos Químicos Ltda.) e água deionizada.

Figura 2 – Amido e cevada utilizados para produção dos filmes.



4.2 Preparação do Bagaço de Cevada

Primeiramente, o bagaço de cevada recebido foi seco em estufa com circulação de ar por 4h, em temperatura de 100 ± 5 °C. Na sequência, o bagaço de cevada foi moído em liquidificador industrial, e peneirado em um sistema de peneiras de três granulometrias diferentes: 35, 60 e 100 *mesh*.

A peneira de 35 *mesh* de granulometria corresponde a uma abertura de 425 mm, a de 60 *mesh* de granulometria corresponde a 250 mm e a de 100 *mesh* de granulometria corresponde a 150 mm.

Figura 3 - Bagaço de cevada peneirado em peneiras de 35 (a), 60 (b) e 100 (c) mesh, respectivamente.



4.3 Preparação dos Filmes

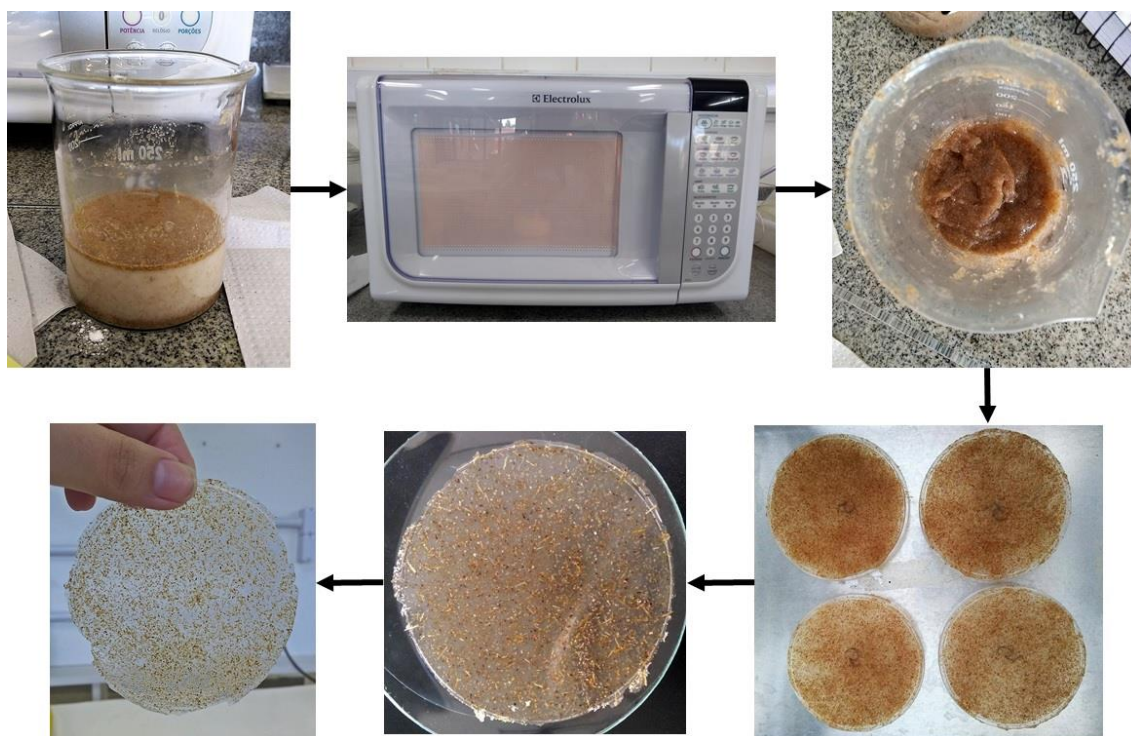
A composição da solução para a posterior obtenção dos filmes foi definida com quantidades constantes de amido de milho e glicerol (10% para cada componente) conforme foi utilizado na literatura por Carmo (2016), água deionizada e fibra de cevada, que variaram conforme a fibra foi adicionada em quantidades de 1,0; 2,5; 5,0%, mantendo a massa final em 100g, conforme a tabela 2.

Tabela 2 - Composição dos filmes.

Filme	Granulometria da cevada	Composição			
		Amido	Glicerol	Fibra	Água
Amido	-	10,0%	10,0%	0,0%	80,0%
1,0% (35 mesh)	35 mesh	10,0%	10,0%	1,0%	79,0%
2,5% (35 mesh)	35 mesh	10,0%	10,0%	2,5%	77,5%
5,0% (35 mesh)	35 mesh	10,0%	10,0%	5,0%	75,0%
1,0% (60 mesh)	60 mesh	10,0%	10,0%	1,0%	79,0%
2,5% (60 mesh)	60 mesh	10,0%	10,0%	2,5%	77,5%
5,0% (60 mesh)	60 mesh	10,0%	10,0%	5,0%	75,0%
1,0% (100 mesh)	100 mesh	10,0%	10,0%	1,0%	79,0%
2,5% (100 mesh)	100 mesh	10,0%	10,0%	2,5%	77,5%
5,0% (100 mesh)	100 mesh	10,0%	10,0%	5,0%	75,0%

Após a pesagem de cada componente em balança analítica, todos foram colocados em um béquer e misturados. Em seguida, a mistura foi levada ao micro-ondas para aquecimento, sob potência de 400W durante 7 minutos, com pausas para agitação da solução. Durante o primeiro minuto, as pausas foram a cada 20 segundos. Na sequência, as pausas foram realizadas a cada 10 segundos até completar 7 minutos. Após os 7 minutos, a mistura apresentava um aspecto de gel, e foi transferida para quatro moldes (placas de acrílico de 90 mm de diâmetro), conforme Figura 4. Em seguida, os moldes foram levados à estufa com temperatura de 30°C, durante 5 dias, até a completa secagem.

Figura 4 - Processo de moldagem dos filmes.



Após a secagem em estufa, foram desmoldados os filmes de amido e os filmes de amido contendo as diferentes porcentagens de fibras de bagaço de cevada (Figuras 5, 6, 7 e 8).

Figura 5 - Filme de amido obtido.

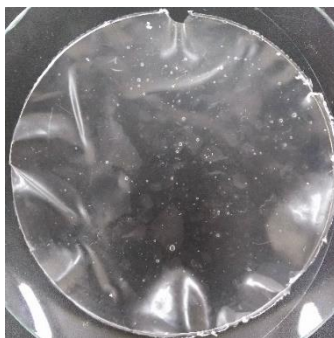


Figura 6 - Filmes de amido com incorporação de 1,0% (a), 2,5% (b) e 5,0% (c) de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 35 mesh.

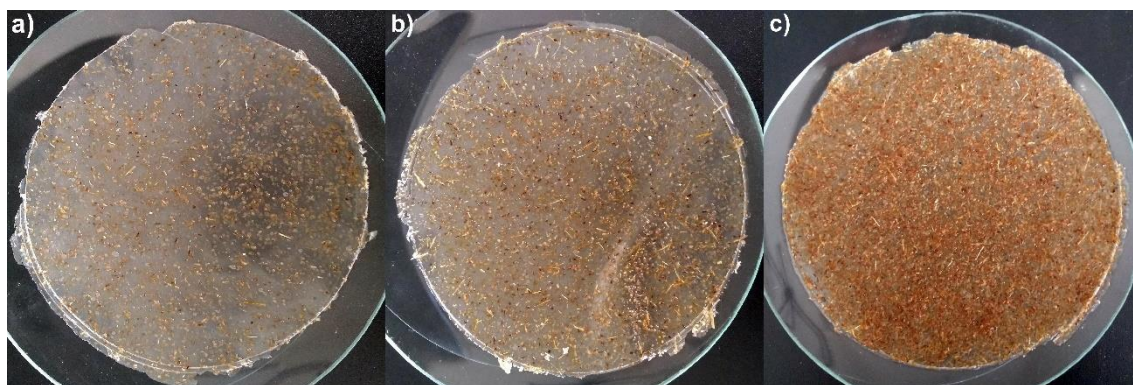


Figura 7 - Filmes de amido com incorporação de 1,0% (a), 2,5% (b) e 5,0% (c) de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 60 mesh.

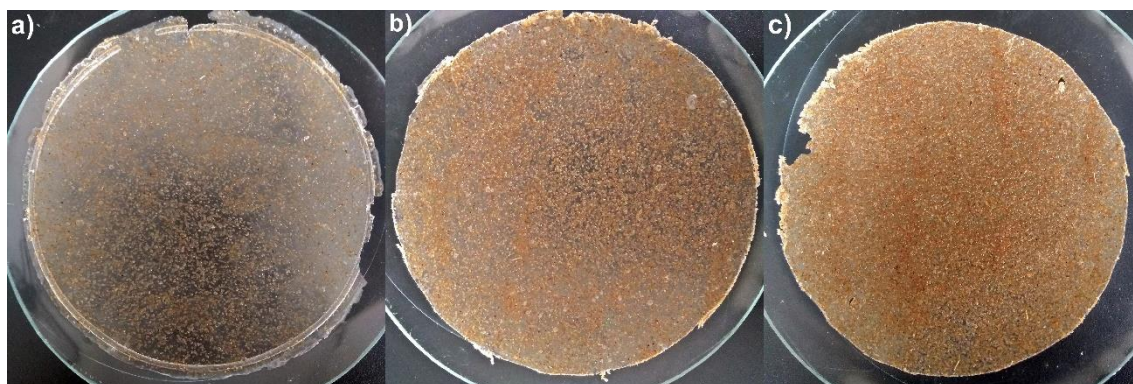
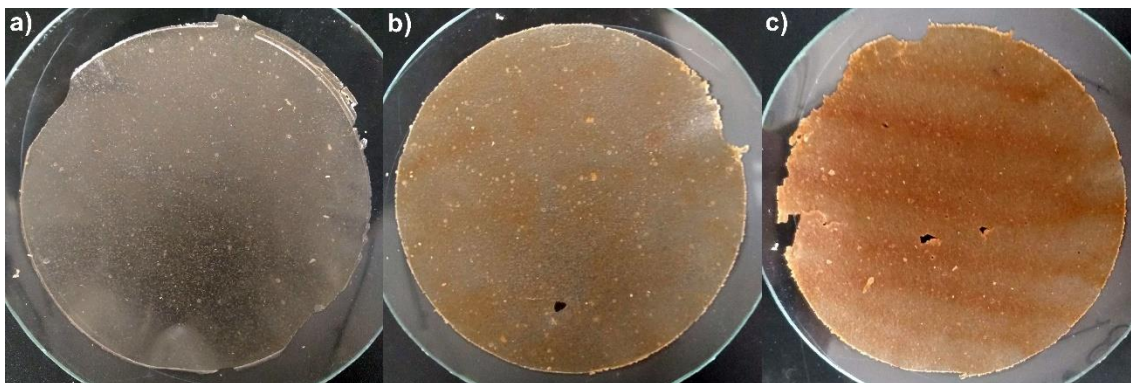


Figura 8 - Filmes de amido com incorporação de 1,0% (a), 2,5% (b) e 5,0% (c) de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 100 mesh.



4.4 Caracterização dos Filmes

4.4.1 Ensaio de Tração

Após as desmoldagens, os filmes foram cortados nas dimensões aproximadas de 35 mm de comprimento, 5 mm de largura, e espessura média de 0,32 mm. Para analisar a resistência mecânica em tração, foram ensaiados 10 corpos de prova de cada tipo de filme preparado, em equipamento de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), modelo Q800, marca TA Instruments (Figura 9), com utilização de garra no modo tração.

As condições de análises utilizadas foram: pré-carga de 0,5N, razão de ensaio de $0,8\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$, com módulo de força controlada e temperatura em condição isotérmica de 25°C .

Posteriormente, os resultados do ensaio de tração foram submetidos à análise de variância (ANOVA), utilizando o software MiniTab18, com aplicação do teste de Tukey, onde as médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5%.

4.4.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova das amostras rompidas nos ensaios de tração, em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) compacto, modelo TM 3000 da marca Hitachi, utilizando

aceleração de 5 KeV e fita adesiva de carbono para fixação. As amostras não passaram por recobrimento de ouro.

4.4.3 Análise Térmica Dinâmico Mecânica – DMTA

As análises foram realizadas em equipamento de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), modelo Q800, marca TA Instruments, com garra no modo tração. Foram utilizados para todas as amostras a frequência de 1 Hz, razão de aquecimento de 5°C/min em um intervalo de temperatura de -50 a 100°C. Os corpos de prova utilizados eram retangulares com 5 mm de largura e 35 mm de comprimento e espessura média de 0,32 mm.

As amostras ensaiadas foram aquelas que apresentaram melhores resultados de resistência à tração, sendo: os filmes de amido sem incorporação de fibras de bagaço de cevada, o filme de amido contendo 2,5% de cevada (35 *mesh*), o filme de amido contendo 2,5% cevada (60 *mesh*) e o filme de amido contendo 1% de cevada (100 *mesh*).

4.4.4 Termogravimetria (TG) e Derivada (DTG)

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas utilizando equipamento de TGA da marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min, razão de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura iniciando em temperatura de aproximadamente 18 até 800 °C. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente 8 mg, em cadinhos de platina.

As amostras ensaiadas foram os filmes de amido sem incorporação de fibras de bagaço de cevada, o filme de amido contendo 2,5% de cevada (35 *mesh*) e o filme de amido contendo 1% de cevada (100 *mesh*).

4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos filmes foram determinadas utilizando equipamento de DSC (Differential Scanning Calorimetry) da marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min, razão de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura iniciando em temperatura de aproximadamente 18 até 400 °C. As análises foram realizadas com amostras de aproximadamente 4 mg, em cadinhos de alumínio.

As amostras ensaiadas foram os filmes de amido sem incorporação de bagaço de cevada, os filmes de amido contendo 2,5% de fibras de bagaço de cevada com 35 *mesh* de granulometria, e os filmes de amido contendo 1% de fibras de bagaço de cevada, com granulometria de 100 *mesh*.

4.4.6 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando um espectrômetro da Marca Perkin Elmer modelo Spectrum 65, utilizando célula ATR. Os espectros foram obtidos entre 4000 e 500 cm^{-1} e coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

4.4.7 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de Raios-X foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 6100. Os parâmetros para a análise foram de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura angular de 5° a 70° (ângulo de Bragg - 2θ) e passo angular de 0,02 por segundo.

As amostras analisadas foram o amido de milho nativo Cargil Amillogill 2100, o bagaço de cevada em três diferentes granulometrias e os filmes de amido com incorporação do bagaço de cevada. Para as análises de pó foi utilizado porta amostra específico para pó, e para a análise das amostras de filmes foi utilizado porta amostras para filmes com sucção, onde foi utilizado um substrato de vidro e fita dupla face para fixação das amostras no substrato.

4.4.8 Ângulo de Contato

A análise de ângulo de contato foi realizada utilizando um goniômetro da marca Ramé Hart, modelo 250 Standart, utilizando água destilada como solvente. As medições foram realizadas imediatamente após a queda da gota na superfície do filme, as medições foram realizadas em triplicata para cada amostra.

4.4.9 Ensaio de Biodegradação

Para a realização dos testes de biodegradação, as amostras dos filmes foram enterradas em solos incubados em frascos de vidro de 1000ml e os gases emitidos foram analisados utilizando um cromatógrafo a gás, modelo GC-2014 da marca Shimadzu. O cromatógrafo foi equipado com um detector FID (Flame Induced Detector – Detector de Ionização de Chama), para a quantificação de gás carbônico (CO₂) e metano (CH₄), à temperatura de 250°C e um detector EDC (Electron Capture Detector – Detector de Captura de Elétrons), para quantificação de óxido nitroso (N₂O), à temperatura de 325°C, coluna empacotada à temperatura de 100°C e nitrogênio como gás de arraste.

As amostras ensaiadas foram os filmes de amido sem incorporação de fibras de bagaço de cevada, o filme de amido contendo 2,5% de cevada (35 *mesh*) e o filme de amido contendo 1% de cevada (100 *mesh*).

Anteriormente ao início do ensaio, foi realizada a caracterização do solo, necessária para a preparação do microcosmo, onde posteriormente as amostras foram incubadas.

4.4.9.1 Caracterização do solo

O solo utilizado para a preparação do microcosmo foi o Latossolo Vermelho-Amarelo, adquirido no campus Sorocaba da Universidade Federal de São Carlos. Na sequência, o solo foi deixado secar em temperatura ambiente por aproximadamente 7 dias e peneirado utilizando peneira ABNT de 2 mm, para que fossem removidos os aglomerados e pedras.

O solo foi caracterizado quanto aos parâmetros de umidade residual, densidade aparente, capacidade de campo e granulometria, de acordo com os procedimentos descritos a seguir.

4.4.9.1.1 Umidade residual

O teste de umidade residual, foi realizado de acordo com a Norma L6.350 da CETESB (1990), em triplicata.

O teste consistiu em adicionar a massa de 20g de solo em uma lata volumétrica previamente pesada, obtendo-se a massa total da lata com o solo antes de ser levado para a estufa. Na sequência, a lata com o solo foi levada para a estufa a 105°C por aproximadamente 18 horas. Após o resfriamento, as amostras foram pesadas novamente e calculada a umidade residual de acordo com a Equação 1.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{(M_1 - M_2)}{M_s - (M_1 - M_2)} \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

M_1 = massa do solo + lata antes da secagem, em g;

M_2 = massa do solo + lata após a secagem, em g;

M_s = massa do solo, em g.

Os valores obtidos no teste de umidade residual estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Dados para o cálculo da umidade residual.

	Massa da lata (g)	Massa do solo (g)	Massa do solo + lata antes da secagem (g)	Massa do solo + lata após secagem (g)	Umidade residual (g)	Umidade residual (%)
1 (130)	16,73	20,01	36,74	35,67	1,07	5,62
2 (160)	16,38	20,00	36,39	35,29	1,10	5,80
3 (179)	17,60	20,00	37,60	36,54	1,06	5,61
Média					1,08	5,67

4.4.9.1.2 Densidade aparente e capacidade de campo

Os testes de densidade aparente e capacidade de campo foram realizados de acordo com a Norma L6.350 da CETESB (1990), em quatro amostras de solo.

Foram utilizados cinco anéis volumétricos de 50 ml, previamente pesados, montando um conjunto, onde ao fundo do anel foi colocado com o auxílio de uma fita adesiva, um papel filtro.

Após a colagem, o conjunto (anel + filtro) foi imerso em um recipiente contendo água deionizada, até o papel filtro ser totalmente umedecido e saturado. Então, o conjunto foi colocado em uma grade para drenagem do excesso de água e foi pesado. Em seguida, o anel foi preenchido com o solo, sendo compactado com 10 batidas sobre a bancada, repetindo o processo até completar o anel, aparando o excesso de solo com a ajuda de uma espátula. Em seguida, o anel contendo o solo, foi imerso em um recipiente com água deionizada, até cerca da metade da altura do anel, quando a amostra foi totalmente saturada (umidade visível), foi colocada em uma grade para a drenagem do excesso de água, e pesada em condições de saturação (figura 9). Então, foi levada para secagem em estufa a 105°C, por aproximadamente 18 horas e pesado.

Figura 9 - Anel volumétrico com solo saturado.



A densidade aparente foi calculada a partir da equação 2.

$$DA = \frac{M_3 - M_a}{V} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

DA = densidade aparente, em g/cm³;

M₃ = massa do solo + anel após a secagem, em g;

M_a = massa do anel, em g;

V = volume do anel, em cm³.

E a capacidade de campo foi calculada conforme a equação 3.

$$CC \% = \frac{M_4 - M_6}{M_6 - M_5} \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

Onde:

CC = capacidade de campo

M₄ = massa do anel com solo saturado, em g;

M₅ = massa do anel com filtro seco, em g;

M₆ = massa do anel solo após secagem, em g.

Os valores obtidos estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Dados para cálculo da densidade aparente e capacidade de campo.

	Anel com filtro seco (g)	Anel com filtro saturado (g)	Anel preenchido com solo saturado (g)	Anel preenchido após secagem (g)	DA (g/cm³)	CC (%)
1	60,30	62,55	226,01	170,77	1,10	50,00
2	60,54	62,98	223,39	170,98	1,10	47,53
3	60,30	61,99	225,19	171,27	1,11	48,59
4	60,15	61,68	225,94	172,48	1,12	47,60
5	60,40	62,52	224,25	170,57	1,10	48,72
					1,11	48,49

4.4.9.1.3 Granulometria

A distribuição granulométrica foi realizada de acordo com o Boletim Técnico n. 106 do Instituto Agrônomo de Campinas (2009), pelo princípio de desagregação mecânica da amostra, dispersão e avaliação da proporção relativa das partículas primárias por sedimentação em meio aquoso, utilizando o método da proveta.

Em uma garrafa de *Stohmann* foram transferidos 10 gramas de solo e 50 mL de solução dispersante (hexametáfosfato de sódio e hidróxido de sódio) em agitador rotatório de Wagner de um dia para o outro (aproximadamente 18 horas). Após, a suspensão foi passada por uma peneira de 0,053 mm, o filtrado foi transferido para uma proveta de 500 ml. O material retido na peneira foi lavado com água deionizada e transferido para um erlenmeyer de plástico, e levado à estufa a 105°C para secagem.

O volume da proveta foi completado em 500 ml, agitando a suspensão por 30 segundos com o auxílio de um bastão. Foi aferida a temperatura da solução, que estava 24°C. Para esta temperatura, o tempo necessário para sedimentação foi de 3 horas e 38 minutos. Após esse tempo, foi introduzida uma pipeta de 10 ml, a uma profundidade de 5 cm, para coleta de amostras, que foi transferida para cadinhos de porcelana previamente pesados e levados à estufa a 105°C para completa secagem (aproximadamente 24 horas). e então, as amostras foram retiradas da estufa e após estarem frias, foram pesadas novamente em

balança de precisão para obtenção do peso da argila + dispersante (A + D) e da argila + silte + dispersante (A+S+D).

Os resultados foram obtidos em porcentagem da terra fina seca ao ar (TFSA). Das alíquotas pesadas foi subtraído o peso do dispersante, que correspondeu a cerca de 0,014g.

Argila (%) na TSFA = [peso da argila + dispersante (A+D) – peso do dispersante (D)] x 500.

Silte (%) na TFSA = [peso da argila + silte + dispersante (A+S+D) – peso da argila A) – peso do dispersante (D)] x 500.

Areia grossa (%) na TFSA = peso da areia grossa (AG) x 10.

Areia fina (%) na TSFA = 100 – (% argila + % silte + % areia grossa).

A distribuição percentual granulométrica do solo utilizado neste trabalho foi de aproximadamente 33% de areia, 52% de argila e 15% de silte.

4.4.9.2 Preparação dos microcosmos

Considerando a umidade residual do solo de aproximadamente 5,67% calculada anteriormente, para 330g de solo seco, foram adicionados em frascos de 1 litro, com sistema de porta de amostragem de gases, a massa de 348,12g de solo úmido para a incubação das amostras.

Foram montados no total 16 frascos, para que o experimento fosse realizado em quadruplicata (4 frascos contendo apenas solo, 4 contendo filmes de amido sem incorporação de fibras, 4 contendo filmes com 2,5% de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 35 *mesh*, e 4 contendo filmes com 1% de fibras bagaço de cevada com granulometria de 100 *mesh*).

Antes das amostras dos filmes serem enterradas, os frascos contendo 348,12g de solo, permaneceram por 7 dias ajustando a umidade à 60% da capacidade de campo. No sétimo dia as amostras foram enterradas, passando a umidade a ser ajustada duas vezes por semana.

Para serem enterradas, as amostras dos filmes foram cortadas em quadrado, com aproximadamente 50 mm de lado, e colocadas em redes de polietileno (Figura 10), a fim de facilitar a retirada das amostras após o período de testes. Cerca de 1/3 do solo contido nos frascos foi retirado, para que as

amostras dos filmes fossem colocadas nos frascos; na sequência, o solo retirado foi retornado para os frascos encobrendo as amostras.

Figura 10 - Amostras dos filmes em rede de polietileno.



4.4.9.3 Coleta dos gases

Foram efetuados, durante o período de 94 dias, um total de 16 dias de coleta, dos 16 frascos incubados (Figura 11).

Os frascos eram fechados com um sistema de porta amostragem e os gases de cada frasco eram coletados nos tempos 1, 30, 60 e 90 minutos, gerando um total de 64 amostras por dia de coleta. Ao final do teste, o valor total de amostras analisadas foram de 1024 amostras.

Em cada coleta efetuada, os gases dos frascos (com sistema de porta de amostragem de gases) eram armazenados em seringas de 20 ml, e posteriormente, injetados no cromatógrafo, para verificar as emissões de gases CO_2 , CH_4 e N_2O .

Figura 11 - Sistema de incubação e coleta dos gases.



Os volumes molares dos gases foram corrigidos para a temperatura ambiente e pressão atmosférica medidas no tempo de amostragem, para o cálculo das taxas de emissão.

Os fluxos de gases do efeito estufa foram calculados de acordo com Jantalia, et. Al. (2008), utilizando a equação 4.

$$f = \frac{\Delta C}{\Delta t} \times \frac{V}{V_s} \times \frac{m}{V.m} \quad (\text{equação 4})$$

Onde: $\Delta C / \Delta t$ é a alteração na concentração dos gases dentro dos frascos durante o tempo em que ficaram fechados;

V é o volume do frasco (1,112 L);

V_s é a volume preenchido com solo ($1,3166 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$);

m é a massa molar de cada gás ($\text{CO}_2 = 44,01 \text{ g/mol}$, $\text{CH}_4 = 16,042 \text{ g/mol}$, $\text{N}_2\text{O} = 44,013 \text{ g/mol}$).

O fluxo de gases foi calculado através de uma regressão linear com base na curva gerada a partir dos valores medidos dos gases nos intervalos de 30 minutos de coletas.

Os resultados de fluxo de gases foram comparados por meio de valores médios e respectivos erros padrão. Os fluxos cumulativos foram calculados e representados graficamente como fluxos diários por frasco, através da integração da área sob a curva.

4.4.10 Análise Elementar – CHN

Um analisador elementar da Marca PerkinElmer, Modelo 2400 Series II, foi utilizado para a análise dos elementos C, H e N em amostras dos filmes de amido e em filmes 35 mesh-2,5% de bagaço de cevada e 100 mesh-1% de bagaço de cevada, afim de auxiliar no entendimento do ensaio de biodegradação. A técnica se baseia na queima de amostras (em torno de 1.000°C) em um ambiente de oxigênio puro, e os gases resultantes desta combustão são carregados por hélio (He) de alta pureza até a zona de detecção.

4.4.11 Acompanhamento visual da degradação do material

Para acompanhamento visual da degradação do material, 9 amostras de filmes de amido, 9 amostras de filmes com 2,5% de cevada (35 *mesh*) e 9 amostras de filmes com 1% de cevada (100 *mesh*), com medidas de 3 cm x 3 cm, em redes de polietileno, foram enterrados em 180 gramas de solo seco em béqueres de 250 ml. A umidade foi mantida em 60% da capacidade de campo, com reposição da água duas vezes por semana. E a cada 7 dias uma amostra era retirada do solo para observação do processo de degradação do material.

Figura 12 - Béqueres contendo solo e amostras dos filmes.



4.4.12 Teste de Massa Seca

O teste de massa seca tem como objetivo investigar se há ação de fitotoxicidade no plantio de alfaces utilizando os filmes, fitotoxicidade é a ação tóxica de compostos no desenvolvimento de plantas. A espécie de planta utilizada neste teste foi a alface (*Lactuca sativa*), pois é uma das 10 espécies de plantas recomendadas para este tipo teste.

Para o teste foi realizado o plantio de sementes de alface na presença de filmes de amido com e sem a adição de cevada, em bandeja plástica conforme as figuras 13 e 14. Para isso foram utilizadas sementes de alface da variedade Mônica SF 031, com garantia de germinação de 97% e 100% de pureza, da marca Feltrin, sendo semeadas três unidades em cada recipiente, sendo três recipientes para cada tipo de filme e seis recipientes sem a presença de filmes.

Figura 13 – Amostras dos filmes anteriormente a adição de terra e das sementes.

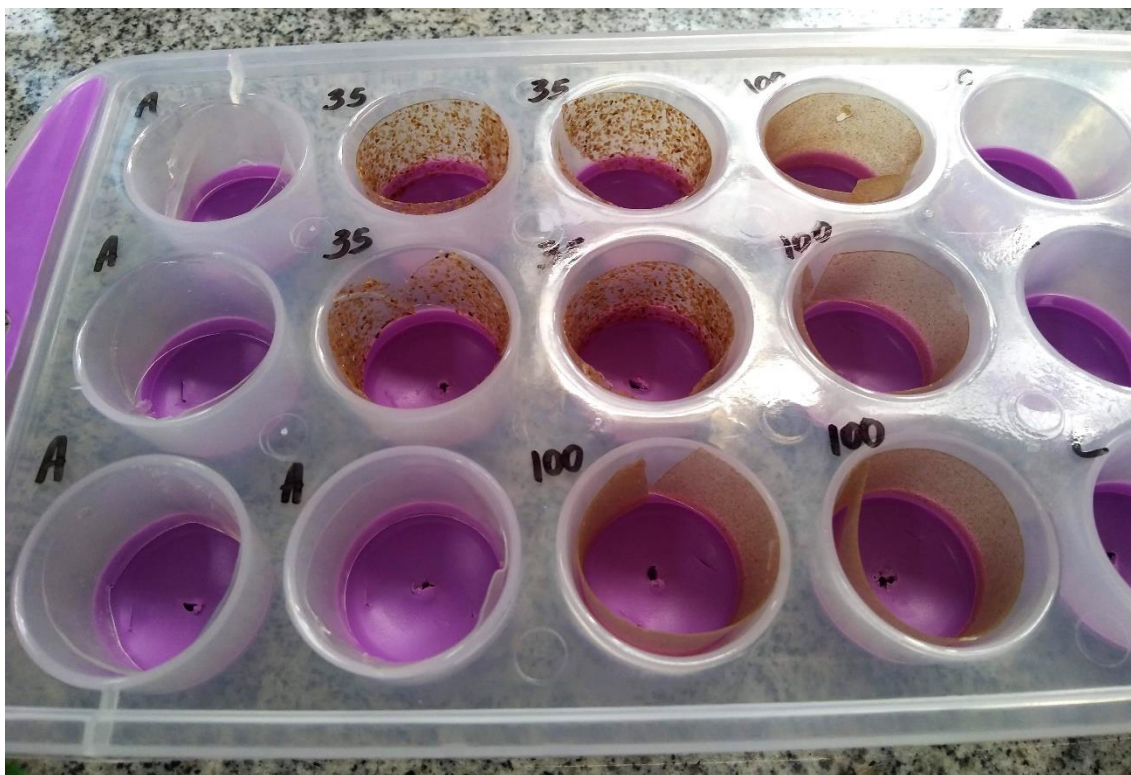


Figura 14 – Sementes de alface após serem plantadas.



Após o 10º dia a partir da germinação, as plantas foram desbastadas para manter a planta mais vigorosa.

Os ensaios foram conduzidos até o 30º dia, contando a partir da data da semeadura, após este período foram realizadas as medições morfométricas das principais partes das plântulas (parte radicular e parte aérea).

Utilizou-se uma balança de precisão para a obtenção do Peso Fresco das plântulas assim que retiradas da terra, e posteriormente, colocadas em uma estufa para desidratação onde permaneceram por aproximadamente 72 horas, a uma temperatura média de 50º C, obtendo-se o Peso Seco.

4.4.13 Análise Estatística

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração e no teste de massa seca, foram submetidos à análise de variância (ANOVA), com método Tukey, utilizando o software Minitab 18. A análise visa verificar a existência de diferença significativa entre as médias, dentro de um nível de significância de 5%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de tração

Foram realizados ensaios de tração em equipamento de DMTA para todos os tipos de filmes obtidos, com exceção dos filmes contendo 2,5 e 5% de cevada (100 *mesh*), pois estes estavam frágeis e quebradiços, rompendo somente com o peso da garra do equipamento, antes mesmo do início dos testes. Os primeiros filmes ensaiados foram os filmes poliméricos contendo apenas amido sem fibras, subsequentemente foram ensaiados os filmes com incorporação do bagaço de cevada em diferentes quantidades e granulometrias.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados correspondentes a média e desvio-padrão de nove corpos de prova de cada tipo de filme ensaiado, referentes aos valores de resistência à tração e à deformação até a ruptura dos respectivos filmes (Figuras 15 e 16). Os gráficos dos ensaios realizados estão no Apêndice A.

Tabela 5 - Média e desvio padrão referentes a resistência à tração (tensão) máxima (MPa) e deformação (%), dos filmes ensaiados em tração.

Filme	Resistência à Tração (MPa)	Desvio Padrão	Deformação (%)	Desvio Padrão
Amido	0,829 ^a	0,079	122,347 ^a	27,095
1% (35 mesh)	0,771 ^{cd}	0,059	24,101 ^b	5,656
2,5% (35 mesh)	0,937 ^a	0,079	14,269 ^b	3,295
5% (35 mesh)	0,927 ^{ab}	0,109	12,132 ^b	6,489
1% (60 mesh)	0,726 ^d	0,044	17,273 ^b	2,074
2,5% (60 mesh)	0,811 ^{bcd}	0,100	19,997 ^b	6,597
5% (60 mesh)	0,784 ^{cd}	0,105	12,610 ^b	5,463
1% (100 mesh)	0,887 ^{abc}	0,073	23,546 ^b	7,653

* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Figura 15 - Gráfico dos valores médios relacionados a resistência a tração (tensão) máxima (MPa) dos corpos de prova ensaiados, e seus respectivos desvios padrão.

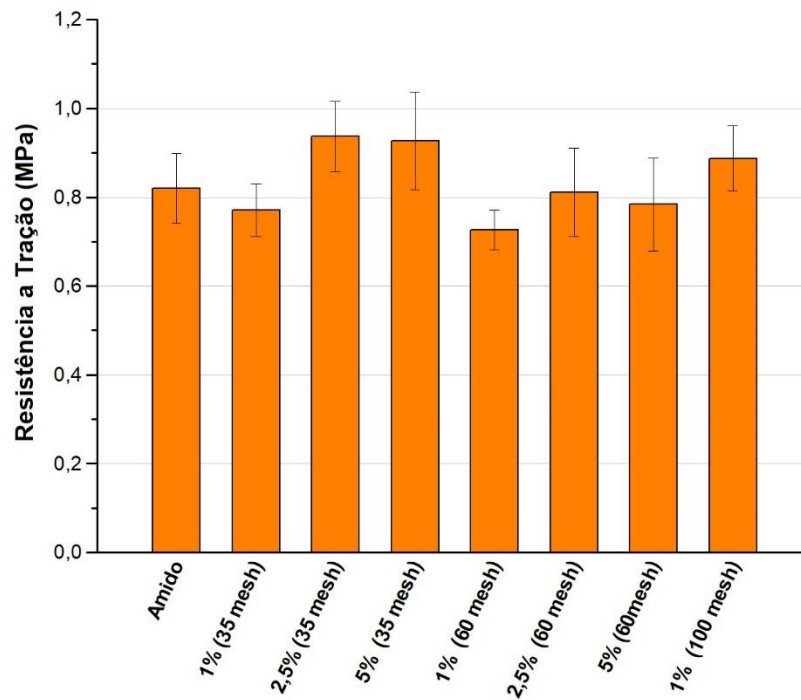
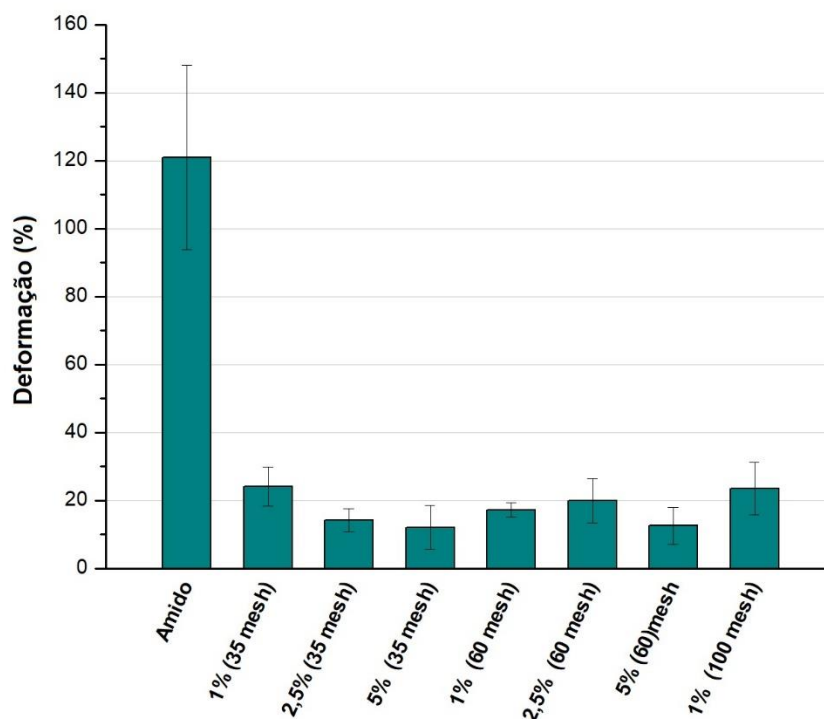


Figura 16 - Gráfico dos valores médios relacionados a deformação máxima (%) dos corpos de prova ensaiados, e seus respectivos desvios padrão.



Os filmes sem incorporação do bagaço de cevada apresentaram uma resistência à tração média de 0,829 MPa ($\pm 0,079$). Em trabalho da literatura, Carmo (2016) realizou testes de tração em DMTA, em filmes de amido de milho Amilogill 2100, utilizando a mesma proporção de 10% de amido e 10% de glicerol, obtendo valor médio de resistência à tração de 1,05 MPa ($\pm 0,05$). Esta variação nos resultados pode ser devido a diferença de espessura dos filmes moldados. Em outro trabalho, Campagner et. al. (2014) ao realizar ensaios de tração em equipamento de DMTA, em filmes de amido de milho (Yoki Alimentos S/A) e filmes de amido de milho com incorporação de diferentes tipos de lignossulfonatos, em diferentes quantidades, obteve resultado médio de resistência à tração de 1,024 MPa $\pm 0,292$ para os filmes sem adição de lignossulfonato. Portanto, os valores de resistência à tração média relativos aos filmes de amido sem adição de bagaço de cevada obtidos neste trabalho, são compatíveis com os encontrados na literatura.

Entre todos os filmes moldados, o filme contendo 2,5% de cevada (35 *mesh*) foi o que apresentou maior valor de resistência a tração (0,937 MPa $\pm 0,079$), com valor de deformação até a ruptura de 14,27%, superando em aproximadamente 13% a resistência a tração do filme sem incorporação de cevada (0,829 MPa $\pm 0,079$), porém com deformação cerca de 89% menor. Além do filme contendo 2,5% de cevada (35 *mesh*), outros dois filmes apresentaram resistência à tração superior ao filme de amido sem reforço. No caso, foram o biocompósito com 5% de cevada (35 *mesh*) (0,927 MPa $\pm 0,109$) e o filme com 1% de cevada (100 *mesh*) (0,887 MPa $\pm 0,073$), porém todos apresentaram significativas diminuições nos valores de deformação quando comparados com o filme sem adição de cevada.

As fibras de bagaço de cevada, que são fibras celulósicas causaram melhora na resistência à tração do material, porém, conseqüentemente, reduziram a flexibilidade das cadeias poliméricas, provocando a redução da deformação, podendo ser associado ao aumento de rigidez do material (CHUNG et al., 2010; SANTANA et al., 2019). A diminuição da deformação nos filmes está relacionada à diferença de rigidez entre a matriz e os agentes de reforço e também pode ser um indicativo de adequada adesão interfacial fibras-matriz nos biocompósitos desenvolvidos (DAI et al., 2015). Assim, neste trabalho, ocorreu efeito similar, ou seja, houve a diminuição dos valores da deformação dos filmes

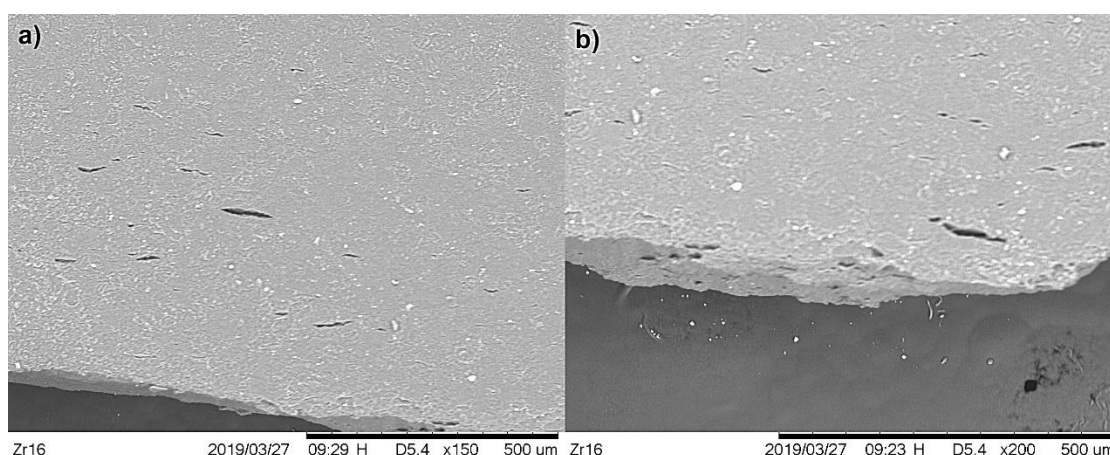
devido à incorporação das fibras de bagaço de cevada e adesão na interface fibras-matriz polimérica dos filmes obtidos.

A partir dos bons resultados de resistência à tração apresentados pelos filmes com 2,5 e 5% de cevada (35 *mesh*), foram realizados alguns testes aumentando para 7% a composição do bagaço de cevada, porém não foi possível obter filmes resistentes, ocorrendo o rompimento dos mesmos durante a desmoldagem.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na figura 17 estão apresentadas imagens de MEV da superfície dos filmes de amido, sem incorporação do bagaço de cevada, fraturados durante o ensaio de tração, com aumento de 150x e 200x. É possível observar uma superfície lisa, porém com a presença de partículas ou grânulos, o que pode estar indicando que a gelatinização do amido não ocorreu completamente. Não foram observadas a presença de bolhas na superfície, apenas trincas resultantes do ensaio de tração.

Figura 17 - Imagens de MEV do filme de amido, com ampliações de 150x e 200x.



Nas imagens de MEV dos filmes contendo bagaço de cevada (Figuras 18, 19 e 20) pode se observar que a aparência geral revelou superfícies com as fibras do bagaço de cevada revestidas pela matriz polimérica de amido, isso se deve a boa interação e adesão interfacial do bagaço de cevada com a matriz de

amido. Não foram observados poros ou bolhas na superfície dos filmes destes biocompósitos, apenas pequenas rachaduras devido ao ensaio de tração. O material poroso que aparece ao fundo das imagens das Figura 18, 19 e 20 corresponde a fita de carbono utilizada para aderir o filme no porta amostras do equipamento de MEV.

Nos filmes com bagaço de cevada com granulometria de 35 *mesh* (Figura 18) é possível observar as fibras na fratura, indicando a retirada da fibra da matriz (*pullout*) durante os ensaios de tração. Os filmes contendo 2,5% de bagaço de cevada (35 *mesh*) foram os que apresentaram os melhores resultados de resistência a tração. Comportamento similar foi observado por Santos et al., (2016), onde seus compósitos de amido com 15 e 20% de fibras curauá, apresentaram falhas superficiais entre as fases, porém apresentaram maiores valores de resistência mecânica, em relação aos compósitos que tinham apresentado melhor adesão na interface.

Os filmes com bagaço de cevada de menor granulometria (60 e 100 *mesh*) (Figuras 19 e 20), apresentaram uma melhor adesão na interface fibras-matriz. Não é possível observar espaços entre as fibras e a matriz, como nos filmes contendo 2,5% cevada de 35 *mesh* de granulometria. Nota-se que durante a fratura a fibra não foi retirada deixando espaço na matriz.

Figura 18 – Imagens de MEV dos filmes de amido contendo: (a) 2,5% de bagaço de cevada de 35 *mesh*; e (b) 5% de bagaço de cevada de 35 *mesh*, com ampliação de 200x.

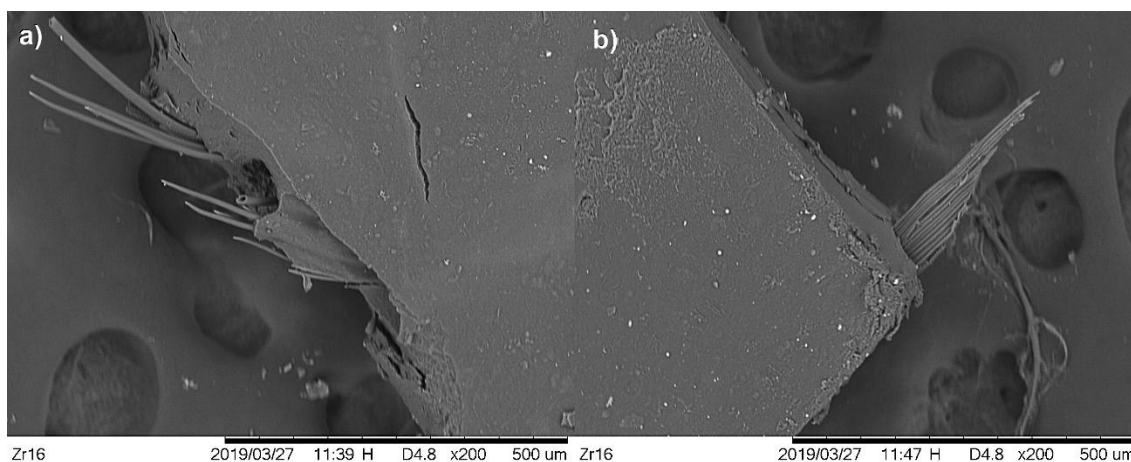


Figura 19 – Imagens de MEV do filme de amido contendo 1% de bagaço de cevada (60 mesh) com ampliação de (a) 150x e (b) 250x.

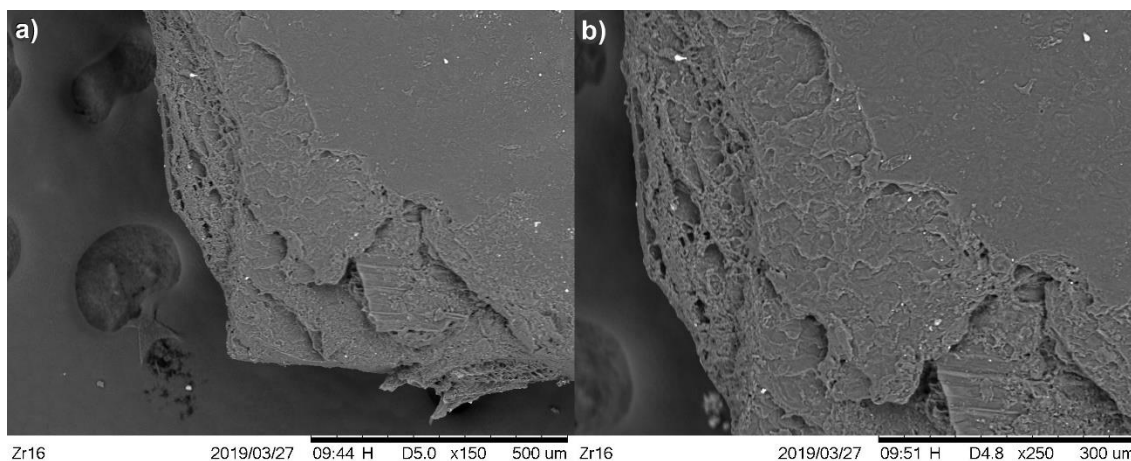
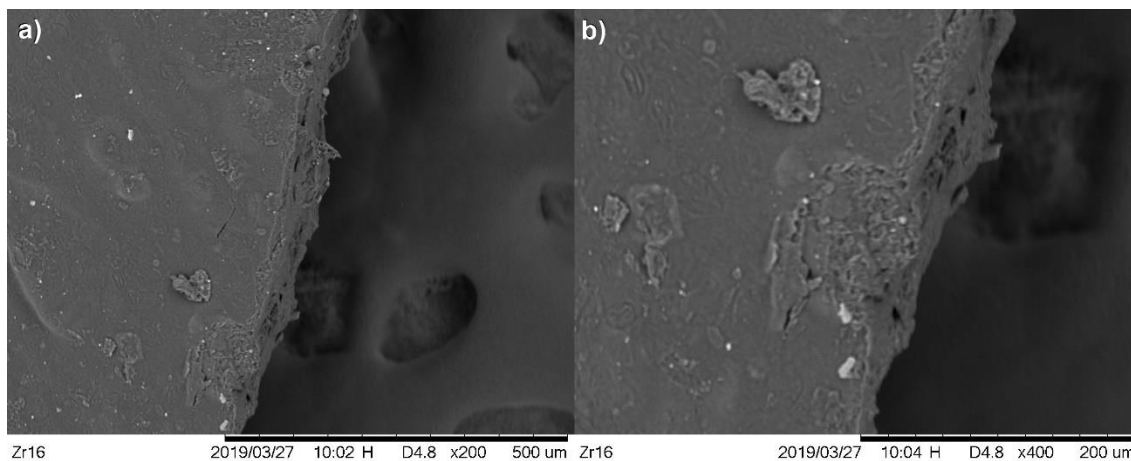


Figura 20 - Imagens de MEV do filme contendo 1% de bagaço de cevada (100 mesh), com ampliação de (a) 200x e (b) 400x.



5.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica – DMTA

As propriedades de rigidez e amortecimento são duas características importantes em materiais poliméricos, que são refletidas nos módulos de armazenamento (E'), perda (E'') e $\tan \delta$. Ambos os parâmetros foram medidos em função da temperatura e as curvas obtidas estão apresentadas nas figuras 21, 22 e 23.

Como pode ser visto na figura 21 e na tabela 6, todos os filmes com adição do bagaço de cevada apresentaram módulo E' mais alto em toda a faixa de temperatura em relação aos filmes de amido sem adição do bagaço de cevada. Na temperatura de aproximadamente -43°C a adição de bagaço de cevada elevou o E' em no mínimo 94,02% (402,63 MPa), para o filme de amido contendo 1% de cevada com granulometria de 100 *mesh* e no máximo 222,02% (646,56 MPa) para o filme de amido contendo 2,5% de cevada com granulometria de 35 *mesh*, em relação ao filme de amido sem adição de cevada (210,81 MPa). Nota-se que os filmes contendo 2,5% de bagaço de cevada com granulometria de 35 e 60 *mesh* foram os que apresentaram os maiores valores de E' , enquanto aquele que continha apenas 1% de bagaço de cevada, apresentou o menor valor de E' dos filmes.

A figura 21 revela que em temperaturas próximas a 0°C há diferença significativa nos E' dos filmes com e sem adição de cevada, 267,83 MPa para o filme contendo 2,5% de cevada com granulometria de 35 *mesh* e 54,43 MPa para o filme sem adição de cevada. Em temperaturas superiores a 40°C os módulos de E' de todos os filmes estão abaixo de 100 MPa. E em temperaturas superiores a 90°C todos os filmes apresentam E' inferiores a 50 MPa. Porém, os filmes contendo bagaço de cevada, se mantiveram com valores superiores aos dos filmes de amido sem adição de fibras. Nota-se também que os filmes contendo cevada com a maior granulometria, no caso, 35 *mesh*, foram os filmes que mantiveram o maior valor de E' em temperaturas superiores a 0°C . Isso é compatível com os resultados encontrados na literatura (EDHIREJ et al., 2018), onde as fibras menores e em quantidade menores, tendem a apresentar valores de módulos de E' menores em temperaturas mais altas.

A maioria dos materiais poliméricos possuem comportamento viscoelástico e o aumento do E' pode estar relacionado com o aumento das ligações e interações na interface matriz/fibra, dificultando a movimentação das cadeias poliméricas (SANGRONIZ et al., 2018).

Assim, pode-se afirmar que a adição da fibra de bagaço de cevada melhorou a rigidez dos filmes. Isso se deve a dispersão de partículas rígidas na matriz, as quais restringem o movimento de cadeias poliméricas, ocasionando acréscimo na rigidez dos materiais (ALI et al., 2019).

Figura 21 - Curvas de módulo de armazenamento (MPa) dos filmes, obtidas por DMTA

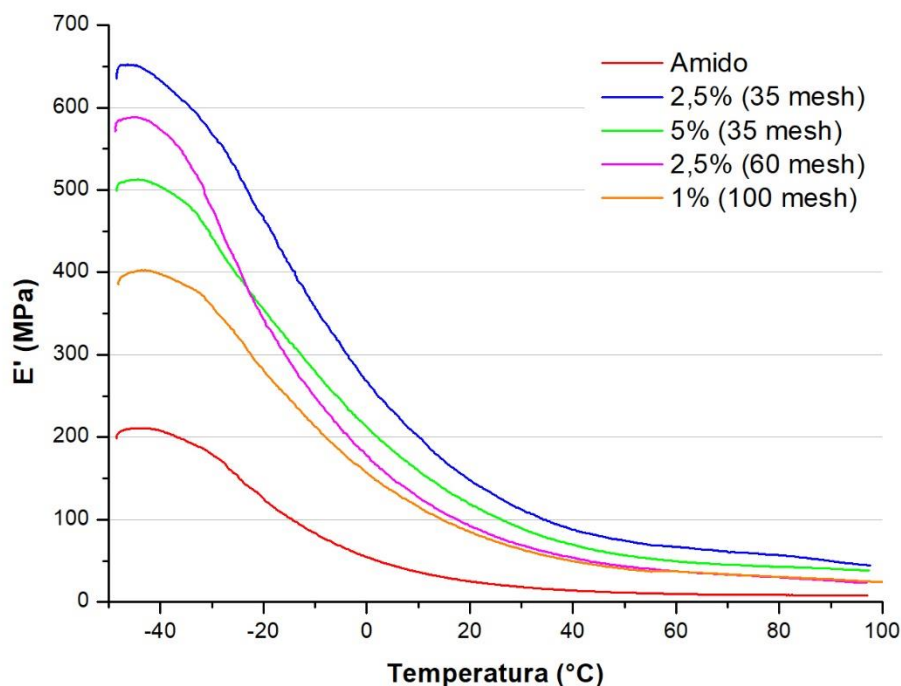


Tabela 6 - Valores de módulo de armazenamento (E') em determinadas temperaturas.

Módulo de armazenamento				
(E') (MPa)				
Temperatura (°C)	-48	0	43	90
Amido	210,81	54,43	12,96	8,12
2,5% (35 mesh)	646,56	267,83	82,97	49,63
5% (35 mesh)	511,74	212,30	64,35	40,36
2,5% (60 mesh)	586,13	178,03	49,68	26,01
1% (100 mesh)	402,63	157,16	46,24	27,62

A Figura 22 apresenta as curvas de módulo de perda de energia (E'') dos filmes, essa propriedade corresponde à resposta viscosa do material, de tal maneira que quanto maior seu módulo de perda (E''), maior sua capacidade de dissipar energia mecânica (FREITAS, 2016; PAN et al. 2018).

Assim como para o módulo de armazenamento (E'), pode-se observar que o E'' (figura 22 e tabela 7), também foi superior para todos os filmes com adição de cevada em toda faixa de temperatura.

Em temperatura de aproximadamente -43°C , o módulo de perda aumentou em 112,12%, 46,9%, 116,66% e 44,27% para as amostras de filmes com 2,5% de cevada de 35 *mesh* (140,06 MPa), 5% de cevada de 35 *mesh* (97,00 MPa), 2,5% de cevada de 60 *mesh* (143,06 MPa) e 1% de cevada 100 *mesh* (95,26 MPa), respectivamente, em comparação com os filmes de amido sem adição de cevada. Isso se deve a possível ação das fibras utilizadas, que restringiram o movimento das cadeias moleculares do amido, melhorando assim sua estabilidade térmica (PETERSSON; OKSMAN, 2006). Em temperaturas superiores a 0°C , nota-se que os módulos de E' de todos os filmes encontram-se abaixo de 50 MPa.

Figura 22 - Curvas de módulo de perda E'' (MPa) dos filmes, obtidas por DMTA.

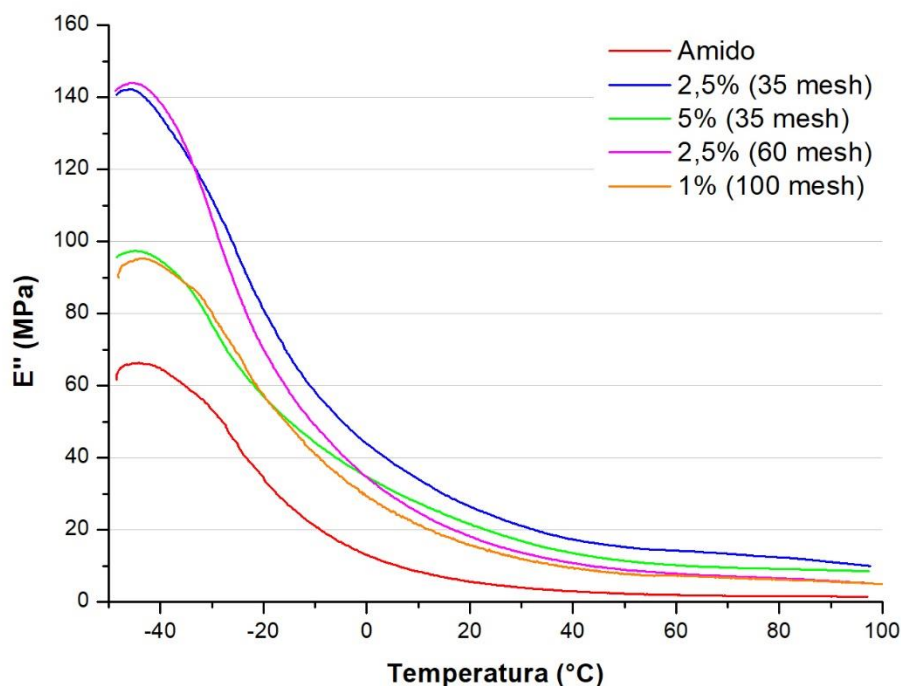


Tabela 7 - Valores de módulo de perda (E'') em determinadas temperaturas.

Temperatura (°C)	Módulo de Perda (E'') (MPa)			
	-43	0	43	90
Amido	66,03	13,02	2,72	1,52
2,5% (35 mesh)	140,06	43,77	16,54	11,09
5% (35 mesh)	97,00	34,66	12,75	8,83
2,5% (60 mesh)	143,06	34,35	10,09	5,83
1% (100 mesh)	95,26	29,10	8,92	5,68

O fator de perda ($\tan \delta$) é uma medida da perda de energia e é definido como a razão do módulo de perda pelo módulo de armazenamento (E''/E'). A variação de $\tan \delta$ dos filmes, em razão da temperatura, é mostrada na figura 23. A tabela 8 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea para os filmes estudados. Pode-se observar que os filmes atingem o pico de transição em temperaturas entre $-48,2^{\circ}\text{C}$ e -44°C , que corresponde à fase rica em glicerol, e então começa a diminuir já na região emborrachada (SESSINI et al., 2018). A temperatura de transição vítrea (T_g) está associada à região amorfa dos polímeros e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita pela coesão molecular (CORRADINI et al., 2005). A temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente sugere que esses filmes são flexíveis à temperatura ambiente e que o bagaço de cevada não influenciou na diminuição da temperatura de transição vítrea dos filmes de amido (VIEGAS, 2016).

Nota-se que a adição do bagaço de cevada não provocou grandes diferenças nas T_g dos filmes, apresentando pequeno descréscimo para os filmes contendo bagaço de cevada de granulometria de 35 e 60 *mesh*, e elevando em 2°C a T_g do filme contendo 1% de bagaço de cevada (100 *mesh*). A diminuição na intensidade de $\tan \delta$ para os filmes com cevada sugere a diminuição da mobilidade das cadeias de amido pela cevada, devido ao processo de dissipação

de energia da matriz de amido ter sido retardado pela adição do bagaço de cevada (ALI et al., 2019).

Em temperaturas mais altas, próximas a 100°C, pode-se observar um aumento nos valores de Tan δ , que se deve possivelmente pela evaporação da água presente no material, tornando-os mais rígidos novamente (ORUE et al., 2016).

Figura 23 - Curvas de Tan Delta (MPa) dos filmes, obtidas por DMTA.

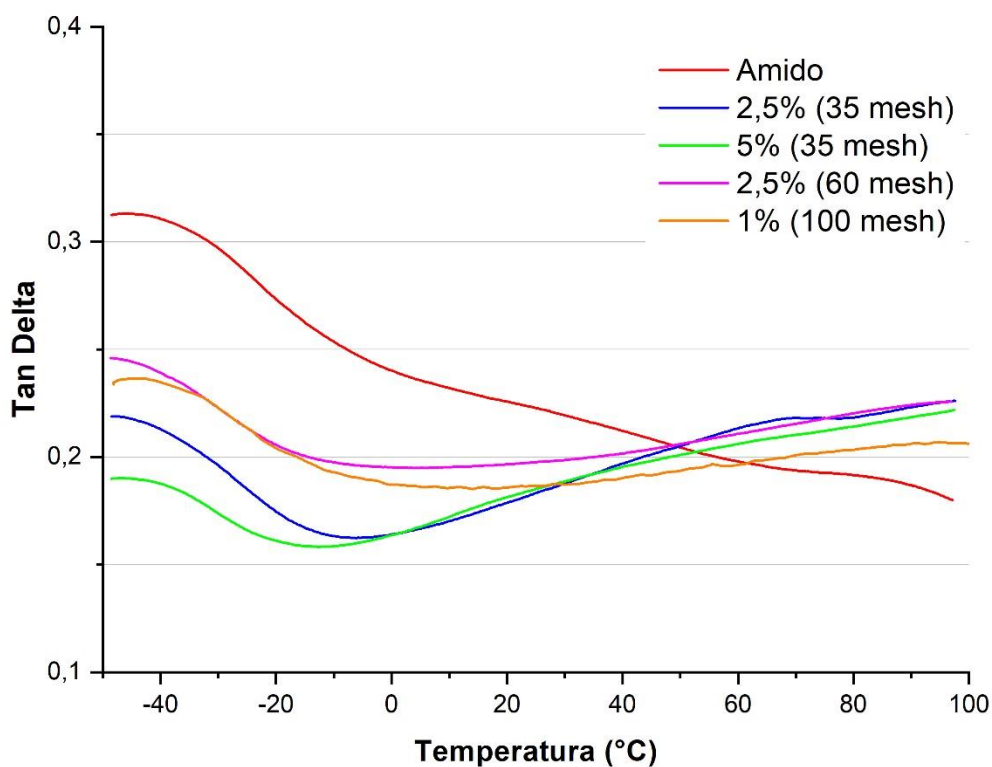


Tabela 8 - Temperaturas médias de transição vítrea por Tan Delta para os filmes de amido com e sem adição de cevada.

Filmes	Temperatura de Transição Vítrea (Tg) por Tan δ (°C)
Amido	-46,11
2,5% (35 mesh)	-48,23
5% (35 mesh)	-46,77
2,5% (60 mesh)	-48,72
1% (100 mesh)	-44,06

Em relação aos polímeros sintéticos, os polímeros a base de amido apresentam menores valores de Tg como, por exemplo, o polipropileno (PP) apresenta valor de Tg entre -20°C e 15°C; o poli(tereftalato de etileno) (PET) apresenta Tg em, aproximadamente, 69°C; o poli(cloreto de vinila) (PVC) Tg de aproximadamente 87°C, e o poliestireno (PS) Tg em torno de 100°C. A variação nos valores de Tg apresentados pelos polímeros é dependente de fatores estruturais particulares de cada polímero (CANEVAROLO, 2006). E se faz necessário seu conhecimento para determinação da aplicabilidade ideal do material, sem que ocorra mudança estrutural no polímero durante o uso, pois em temperaturas abaixo da Tg os polímeros se apresentam em estado vítreo, caracterizados como duros, rígidos e quebradiços, e em temperaturas acima da Tg os polímeros se comportam como borrachosos ou líquidos viscosos (CANEVAROLO, 2006).

5.4 Termogravimetria (TG) e Derivada (DTG)

Todas as curvas de TG e DTG relativas aos filmes de amido com ou sem incorporação de bagaço de cevada, apresentadas nas figuras 24 e 25, apresentaram três estágios de degradação. Os estágios de degradação, os intervalos de temperatura (T_i e T_f), as temperaturas máximas de perda de massa ($T_{máx}$) e os percentuais de perda de massa, para cada filme analisado estão apresentados na tabela 9.

O primeiro estágio de degradação, presente em todas as amostras analisadas, está em um intervalo aproximado entre 18,5 a 133,0 °C, onde ocorreu a vaporização da água retida nas amostras. A maior perda de massa foi observada para o filme de amido (14,14%), enquanto os filmes com bagaço de cevada apresentaram perdas de 10,0, 19,0 e 11,4% de massa neste primeiro estágio.

O segundo estágio de degradação dos materiais foi observado no intervalo de temperaturas aproximadas de 129,2 a 266,2°C, com temperatura máxima aproximada de 204,20°C e 26,12% de perda de massa para o filme de

amido e 209,8 e 212,1°C para o filme contendo 2,5% de cevada (35 mesh) e o filme contendo 1% de bagaço de cevada (100 Mesh), respectivamente, com maiores perdas de massa (27,41 e 30,99%) em relação ao filme de amido. Estes picos podem representar a despolimerização e degradação das cadeias de carbono dentro da matriz de amido e conversão termoquímica do amido (GAZONATO et al., 2019). Para os filmes contendo o bagaço de cevada houve uma pequena intensificação dos picos, que pode ter sido causado pela degradação dos componentes do bagaço de cevada (hemicelulose e celulose), onde a degradação da hemicelulose é iniciada em torno de 200°C (IBRAHIM et al., 2019).

No terceiro estágio de degradação foi observado em um intervalo de 264,5 a 411,4°C, com temperatura máxima de aproximadamente 308,7°C para o filme de amido com uma perda de massa de 47,35% e 313,4 e 311,9°C para os filmes 2,5% de bagaço de cevada (35 mesh) e 1% de bagaço de cevada (100 mesh), com perda de massa de 45,99 e 43,9%. Para os filmes de amido sem incorporação de cevada, o pico observado a aproximadamente 308,7 °C está relacionado à eliminação dos grupos poli-hidroxila, acompanhada da despolimerização, onde ocorre a degradação térmica da amilose e amilopectina, e a volatilização do glicerol utilizado como plastificante, cujo ponto de ebulição é de cerca de 290°C (AGGARWAL; DOLLIMORE, 2002).

Para os filmes contendo bagaço de cevada (figura 25) este estágio apresentou picos um pouco mais acentuados nas curvas de DTG, pois além de estar relacionado com a degradação do glicerol e do amido, também está relacionado à decomposição dos três principais constituintes das fibras naturais que são a hemicelulose (poliose), a celulose e a lignina (SAHARI et al., 2013). A hemicelulose tem sua decomposição iniciada em aproximadamente 220°C e finalizada em, aproximadamente, 315°C, dando início a decomposição da celulose. A celulose devido à sua cadeia de natureza altamente cristalina é relativamente estável termicamente, não começando a se decompor até que as hemiceluloses tenham se decomposto completamente, o que normalmente acontece em uma temperatura mais elevada, a faixa de degradação do amido pode variar entre 280 a 340°C (SAHARI et al., 2013; YANG et al., 2007).

Após 395°C, os principais produtos são principalmente os resíduos inorgânicos, óxidos e carbonatos, podendo estar presentes também resíduos de

lignina, que é o componente da fibra natural mais difícil de se decompor termicamente, em comparação com a poliose (hemicelulose) e a celulose. A decomposição da lignina é iniciada em torno de 160°C, mas se decompõe lentamente, se estendendo até cerca de 900°C (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2017).

De acordo com os resultados da tabela 9, pode-se notar que apesar de próximas, houve um discreto aumento na temperatura máxima de degradação, nos 2º e 3º estágios, dos filmes com adição do bagaço de cevada. O resíduo final também apresentou uma massa maior em relação aos filmes com adição de cevada; assim pode-se considerar que a adição da cevada resultou em um determinado acréscimo na estabilidade térmica dos filmes.

Figura 24 – Curvas de TG dos filmes de amido com e sem incorporação de bagaço de cevada.

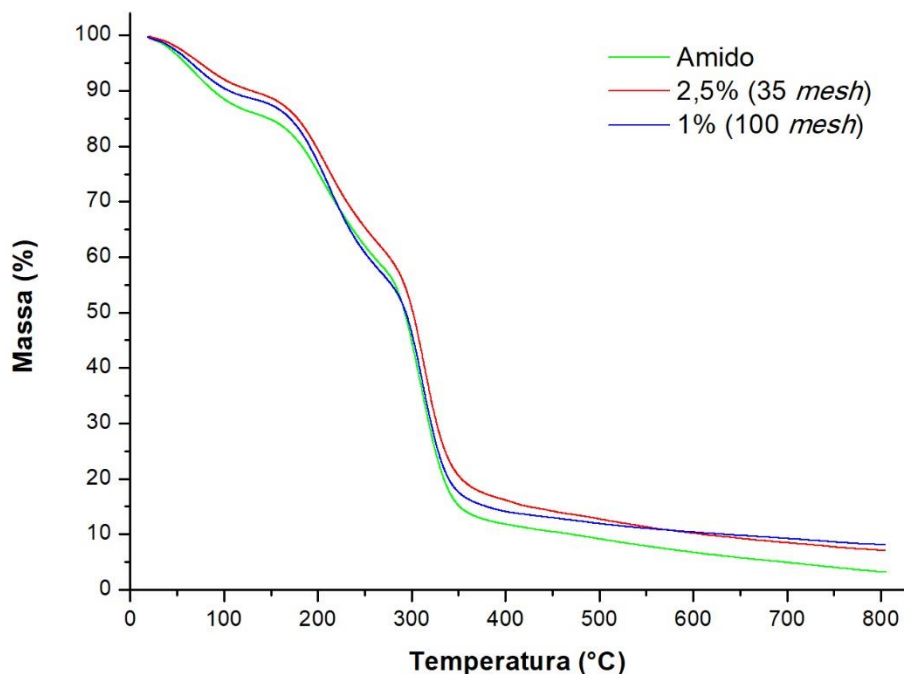


Figura 25 – Curvas de DTG dos filmes de amido com e sem incorporação de bagaço de cevada.

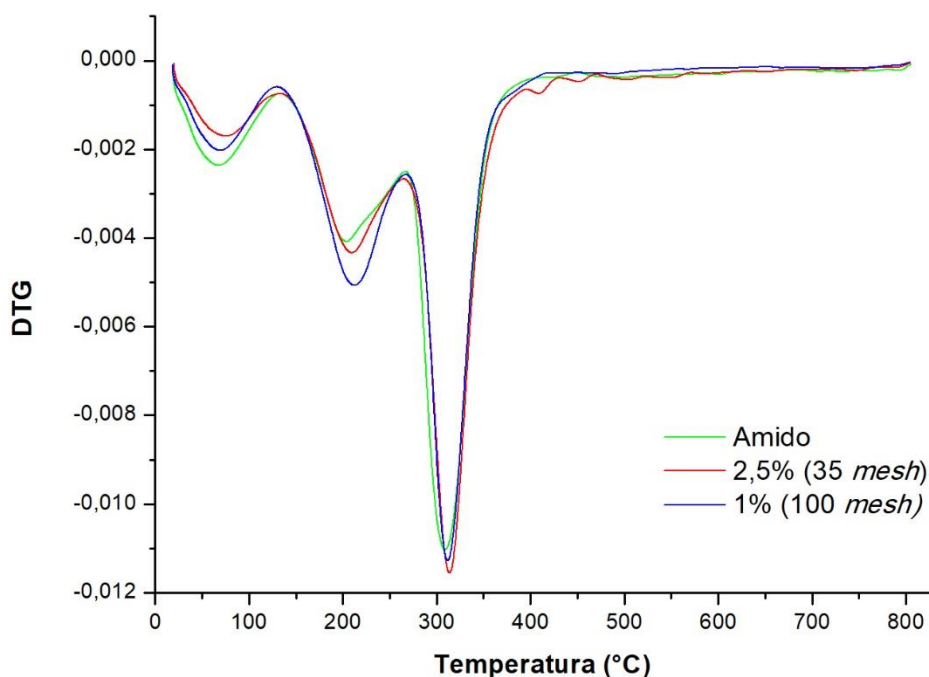


Tabela 9 – Valores e estágios de degradação térmica dos filmes das curvas TG e DTG. Temperaturas iniciais (Ti), finais (Tf) e máximas (Tmáx), e percentuais de perda de massa (%).

Filmes	1° estágio de perda de massa				2° estágio de perda de massa				3° estágio de perda de massa				Resíduo
	Ti	Tf	Tmáx	%	Ti	Tf	Tmáx	%	Ti	Tf	Tmáx	%	%
Amido	18,5	133,0	68,7	14,1	133,0	266,2	204,2	26,1	266,2	398,4	308,7	47,3	3,2
2,5% (35 mesh)	19,9	132,5	74,6	10,2	132,5	264,5	209,8	27,4	264,5	394,2	313,4	46,0	7,1
1% (100 mesh)	18,5	129,2	67,6	11,4	129,2	265,2	212,1	31,0	265,2	411,4	311,9	44,0	8,1

5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 26 estão apresentadas as curvas das análises térmicas dos filmes por DSC. Os valores das temperaturas de decomposição térmica são

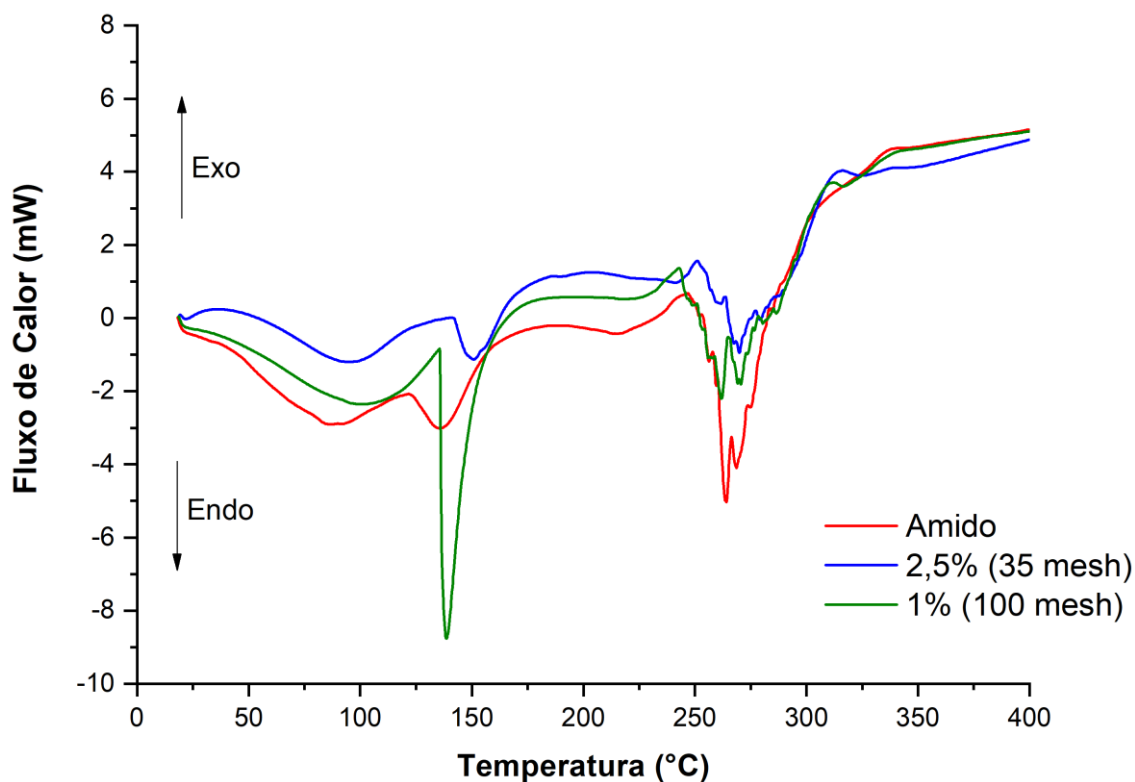
importantes pois indicam o limite máximo de utilização do material, bem como a temperatura de processo ou manufatura térmica dos materiais. Através dos resultados de DSC é possível determinar a temperatura inicial de decomposição do material.

Na Figura 26 pode ser observado que os valores de pico endotérmico para o filme de amido foi de 89,7°C, o mesmo encontrado por Carmo (2016), que utilizou as mesmas quantidades de amido e glicerol na elaboração de filmes de amido de milho. A adição das fibras de bagaço de cevada provocou o aumento no valor desses picos. O filme contendo 2,5% de bagaço de cevada (35 *mesh*) teve um aumento de 6,8% (95,8°C), enquanto o filme contendo 1% de bagaço de cevada (100 *mesh*) teve aumento de 13,5% (101,8°C), em relação ao filme de amido. Estes picos estão relacionados a perda de água e a fusão da parte cristalina da matriz de amido. A estrutura cristalina do amido é perdida quando este é aquecido a temperaturas em torno de 65-75 °C, porém na presença de água ou glicerol esta temperatura é em torno 70-90 °C, processo esse chamado de gelatinização, que está associado à quebra de ligações intermoleculares, permitindo a formação de novas ligações de hidrogênio, absorvendo mais água e dissolvendo os grânulos de amido (TAGHIZADEH; FAVIS, 2013).

Os picos observados em aproximadamente 140°C, podem ser relacionados ao processo de fusão da parte cristalina da matriz de polimérica de amido (CAMPAGNER et al., 2014).

As decomposições térmicas das amostras dos filmes foram observadas em temperaturas de aproximadamente 264°C para o filme de amido, valor próximo ao encontrado na literatura (CARMO, 2016), o qual foi de 266,5°C. O valor foi de 270,1°C para o filme contendo 2,5% de bagaço de cevada (35 *mesh*) e 261,8°C para o filme contendo 1% de bagaço de cevada (100 *mesh*). Para o filme contendo 2,5% de bagaço de cevada (35 *mesh*) a adição do bagaço de cevada aumentou a estabilidade térmica do material. Campagner (2014) também observou comportamento semelhante após adicionar lignossulfonatos em filmes de amido.

Figura 26 - Curvas de DSC para os filmes analisados.



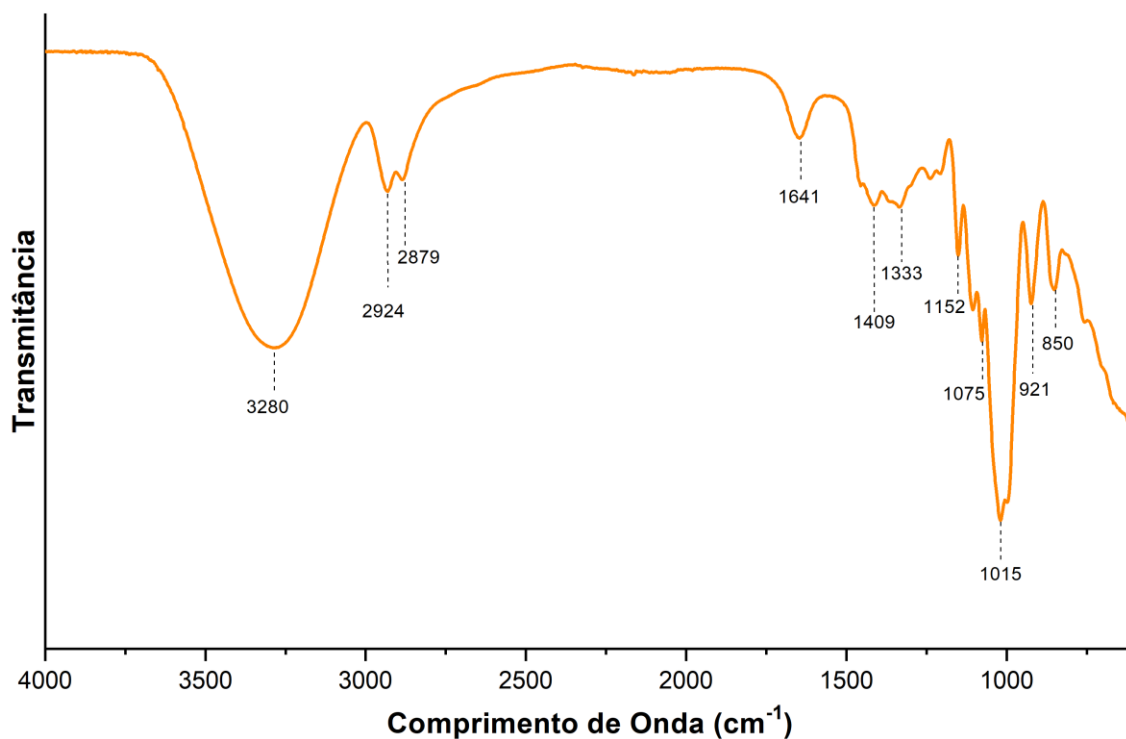
5.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 27, 28 e 29 estão os espectros dos grupos químicos do amido de milho, do bagaço de cevada, dos filmes de amido e dos filmes de amido contendo bagaço de cevada analisados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A figura 27 apresenta o espectro de FTIR do amido de milho nativo em pó, o Amilogill 2100. A banda larga entre 3000 e 3600 cm^{-1} é atribuída pelos complexos trechos vibracionais associados aos grupos hidroxila livres, inter e intramoleculares entre moléculas vizinhas, que formam a estrutura principal do amido (MUSCAT et al., 2012). O pico a 2924 cm^{-1} é característico da deformação axial de ligações C-H do anel. O pico que ocorre a 1641 cm^{-1} é devido à flexão O-H, associado à água fortemente ligada presente no amido devido à natureza higroscópica do amido. Os picos em 1409 e 1433 cm^{-1} estão relacionados à flexão C-H do CH_2 . Picos em 1240, 1299 e 1333 cm^{-1} estão associados à flexão

de O-H devido aos álcoois primário ou secundário. O pico em 1015 cm^{-1} está associado a deformações axiais do sistema C-O-C e de ligações C-O. O pico em 850 cm^{-1} está relacionada a ligações glicosídicas do amido (MUSCAT et al., 2012; FAZELI; FLOREZ; SIMÃO, 2019).

Figura 27 - Espectro de FTIR do amido de milho.

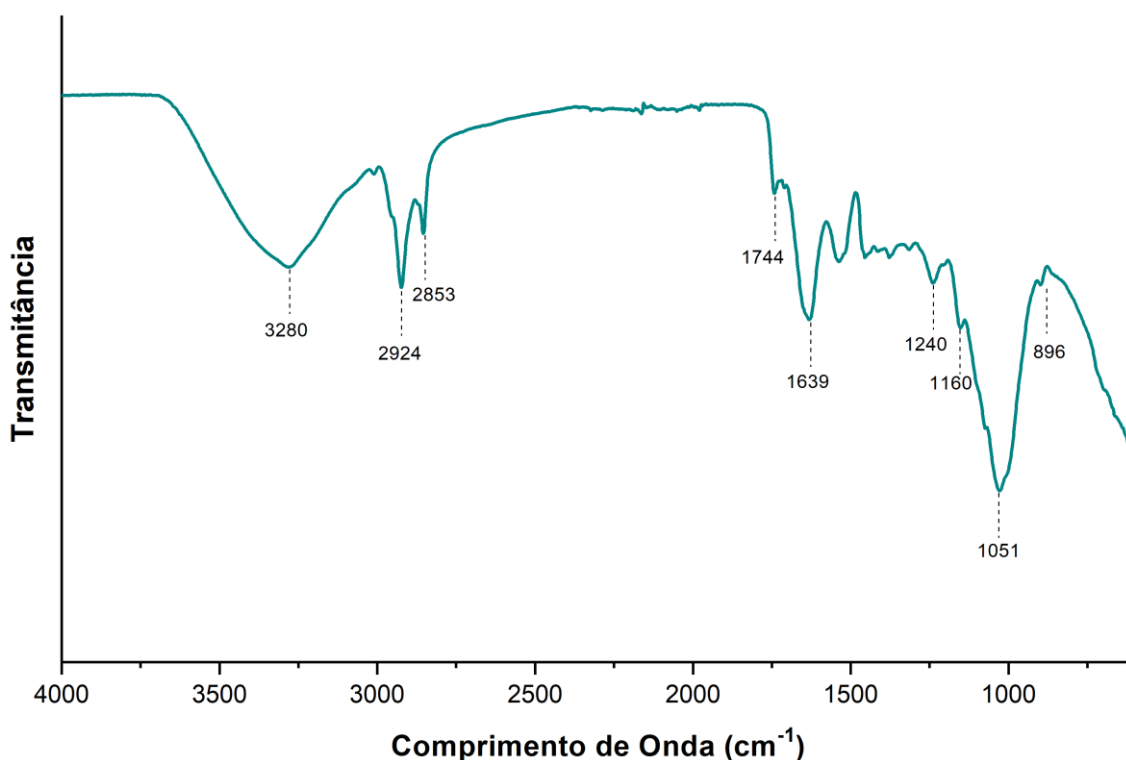


O espectro de FTIR do bagaço de cevada moído está apresentado na figura 28. O espectro mostra bandas dos grupos funcionais características dos componentes das fibras lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina). Estes componentes apresentam em suas estruturas principalmente alcanos, grupos aromáticos e diferentes grupos funcionais, como éster, cetona e álcool (HALAL, 2014).

A banda observada em 3280 cm^{-1} está relacionada a vibrações de estiramento de ligações -OH, provenientes da estrutura da celulose, presente no bagaço de cevada e as bandas em aproximadamente 2880 cm^{-1} ao estiramento de ligações C-H dos grupos metila, alcanos de carboidratos (celulose, hemicelulose), álcoois e anel aromático da lignina (BARBOSA, 2007, MILHOMEN, 2019). As bandas aproximadamente 1639 cm^{-1} estão relacionadas a alongamentos de carbonilas e cetonas (C=O). A banda em 1530 cm^{-1} pode

ser atribuída à ligação C-N e à deformação da ligação N-H presente nas proteínas (ARAÚJO, 2015). O pico em torno de 1240 cm^{-1} está associado à deformação do grupo C-O aromático, característico da lignina (ARAÚJO, 2015). A região 1160 cm^{-1} está relacionada às vibrações do carbono C3 da celulose. A banda em 1105 cm^{-1} refere-se à vibração de ligações glicosídicas C-O-C da celulose. A presença da celulose também pode ser detectada a partir das bandas 1051 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} e 896 cm^{-1} , bandas associadas à deformação vibracional C-O e C-H da celulose. (HALAL, 2014)

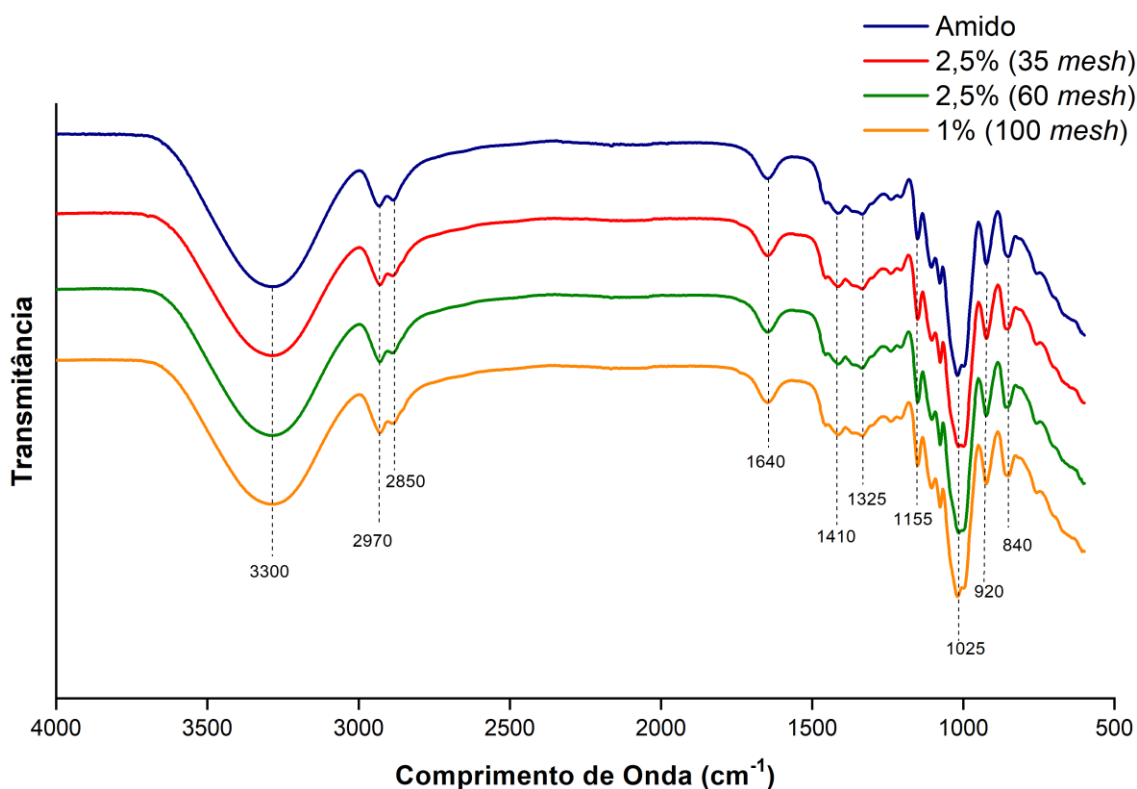
Figura 28 - Espectro de FTIR do bagaço de cevada.



A figura 29 apresenta os espectros dos filmes de amido com e sem adição de bagaço de cevada. Em geral, todas as amostras apresentaram um padrão espectroscópico similar de sinais. As modificações estruturais decorrentes da plastificação do amido provocam mudanças de posição e de intensidade no perfil de absorção de bandas características. O comportamento das bandas em aproximadamente 3300 cm^{-1} é de fundamental importância na análise das interações amido-água e amido-água-glicerol. A adição de teores de água e glicerol às misturas de amido altera o padrão das ligações de hidrogênio no sistema. Durante o processo de inchamento do grânulo, as ligações

intermoleculares entre as cadeias poliméricas são enfraquecidas em virtude do aumento da interação entre o plastificante e o polímero. Após a desestruturação granular, as ligações de hidrogênio assumem um novo padrão nos filmes termoplásticos, principalmente nos processos de cristalização de amilose e/ou recristalização de amilopectina (DO AMARAL et al., 2016). Em comparação com o amido de milho em pó, no sinal a 3300 cm^{-1} , os espectros dos filmes poliméricos revelaram uma banda mais intensa, levemente deslocada para frequências maiores.

Figura 29 - Espectro de FTIR do filme de amido sem adição de bagaço de cevada e dos filmes contendo de bagaço de cevada.



Os picos 2970 e 2850 cm^{-1} (Figura 29) são vibrações de alongamento de das cadeias alifáticas C-H. Os sinais em 1650 cm^{-1} , podem ser atribuídos a C=O esticando vibrações de grupos carbonila como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos formados pela decomposição térmica do amido no processo de formação dos filmes (ARAÚJO, 2015). Os sinais entre 1500 e 900 cm^{-1} são atribuídos à flexão de C-H como bem como vibrações de alongamento C-C e C-O. Esses sinais também corrobora o álcool, éter e composição alifática da

matriz de amido e glicerol dos filmes. O sinal em 1240 cm^{-1} está associado a grupos CH-OH do glicerol na matriz de amido. O pico em 1015 cm^{-1} está associado a deformações axiais do sistema C-O-C, ligações C-O e deformações vibracionais C-H da celulose e do amido e é reconhecido como sensível à água e está relacionado à ligação intramoleculares de hidrogênio de grupos hidroxila ou ao efeito plastificante da água. E os picos $920, 840\text{ cm}^{-1}$ estão relacionados às ligações glicosídicas do amido (FAZELI; FLOREZ; SIMÃO, 2019). Assim, pode-se considerar que a incorporação do bagaço de cevada não alterou os espectros de FTIR dos filmes de amido desenvolvidos.

5.7 Análises de DRX

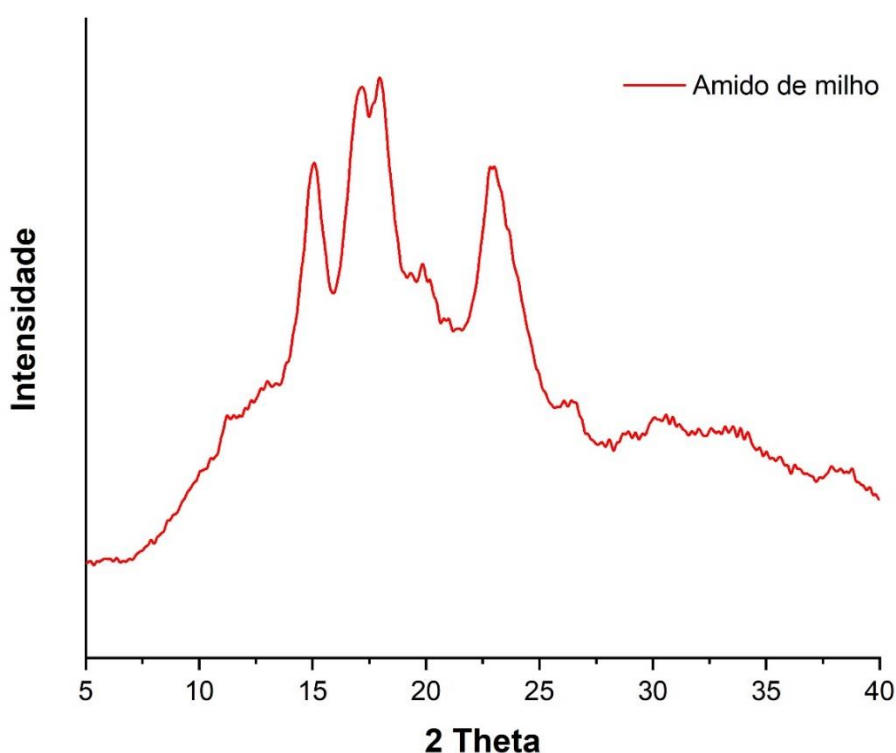
As figuras 30, 31 e 32, apresentam os difratogramas para as amostras ensaiadas (amido de milho nativo, bagaço de cevada e filmes de amido contendo bagaço de cevada). O difratograma da amostra do filme de amido sem adição de cevada não está apresentado, pois o uso da fita dupla para fixação da amostra ocasionou interferência no resultado do ensaio, não possibilitando sua correta interpretação.

A análise por técnica de difração de raios X permite distinguir os três tipos de cristalinidade para os grânulos de amido, os quais dependem de suas respectivas formas e estruturas cristalinas, denominadas A, B e C (LIMA et al., 2012). Estes padrões de cristalinidade dependem, em parte, do comprimento das cadeias de amilopectina, da densidade de empacotamento dentro dos grânulos, bem como da presença de água (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006). Amidos com cristalinidade do tipo A apresentam picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $15,3^\circ$; $17,1^\circ$; $18,2^\circ$ e $23,5^\circ$; tipo B em aproximadamente $5,6^\circ$, $14,4^\circ$; $17,2^\circ$; $22,2^\circ$ e 24° ; e tipo C em aproximadamente $5,6^\circ$, $15,3^\circ$; $17,3^\circ$ e $23,5^\circ$ (CORRADINI et al., 2005). Há ainda, um quarto tipo de cristalinidade, o tipo V, formado pela cristalização da amilose com lipídios, que apresenta picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $12,6^\circ$, $13,2^\circ$, $19,4^\circ$ e $20,6^\circ$ (CORRADINI et al., 2005). O amido de milho apresenta difratograma de raios x (figura 30) com picos em

2 θ referentes ao padrão de estrutura cristalina com polimorfismo do tipo A (LIMA et al., 2012). Os cristalitos do tipo A são, normalmente, mais densos e menos hidratados devido ao arranjo duplamente helicoidal das cadeias de amilopectina (PAIVA et al., 2018).

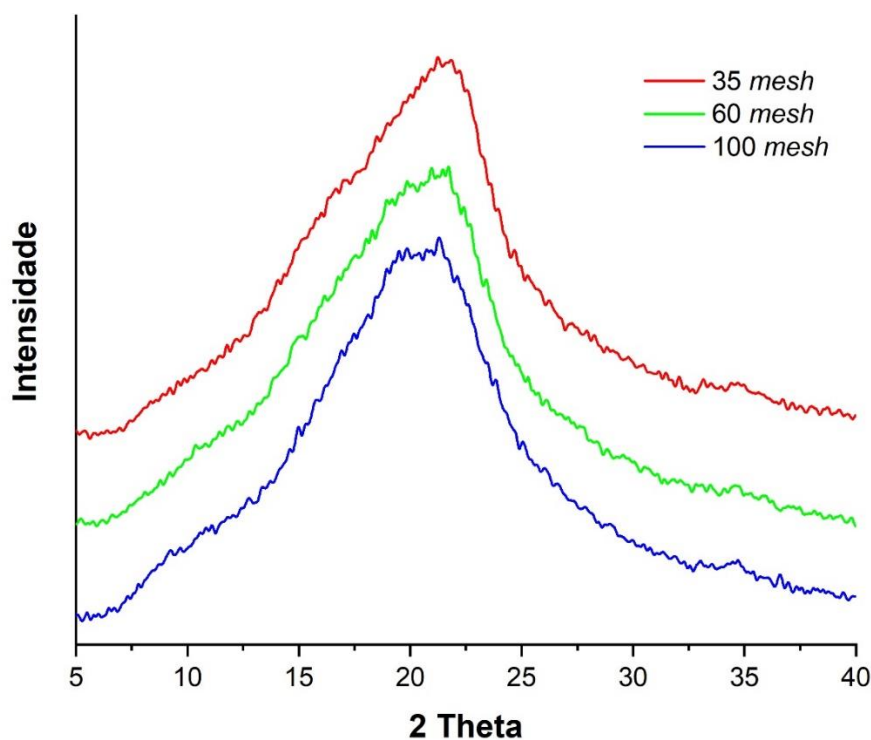
Segundo Van Soest (1997), os amidos de cereais apresentam cristalinidade do tipo A, os amidos de tubérculos cristalinidade do tipo B e os amidos de raízes e sementes cristalinidade do tipo C. Portanto, o resultado observado está de acordo com a literatura.

Figura 30 - Difratorômetro do amido de milho nativo.



Os difratogramas de raios X (figura 31) para o bagaço de cevada em três granulometrias mostram que o bagaço é de caráter semicristalino, independente da granulometria. Pode-se observar que exibiram pico de difração em 21,8° e um pequeno pico em 34,8° correspondentes aos picos da celulose I (REDDY et al., 2018). O perfil alargado dos picos é característico de regiões amorfas, uma vez que o material é semicristalino (FERREIRA et al., 2017).

Figura 31 - Difrátômetros do bagaço de cevada de diferentes granulometrias



A figura 32 apresenta os difratogramas dos filmes de amido contendo bagaço de cevada, que foram caracterizados por DRX para estudar a cristalinidade desenvolvida pelos materiais em função da adição do bagaço de cevada e para verificar se a plasticização do amido ocorreu completamente com a destruição total da estrutura cristalina do amido nativo.

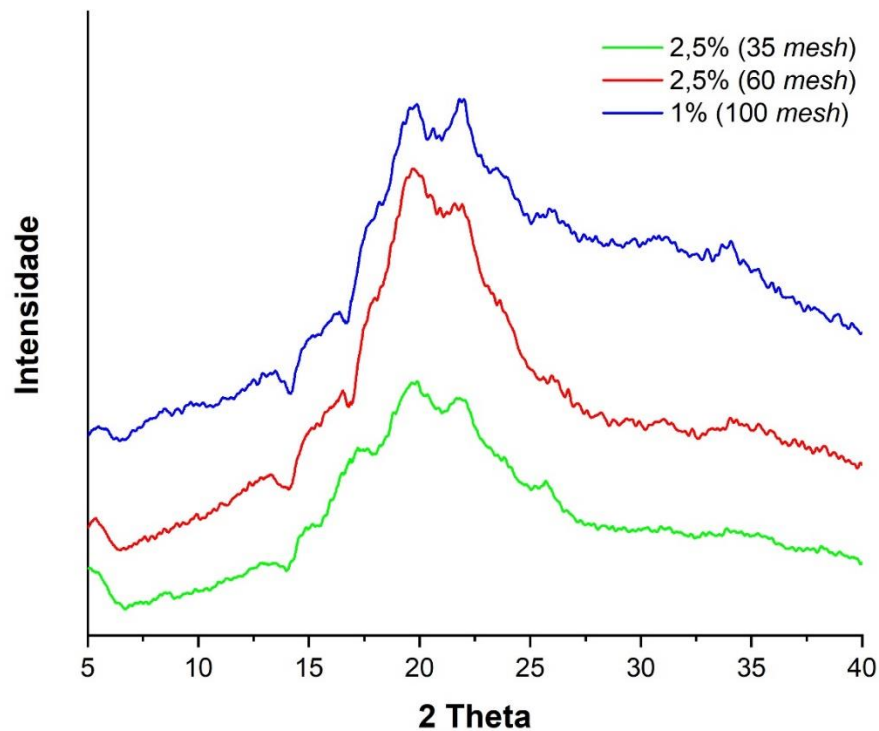
Dois tipos de cristalinidade podem ser encontradas nos filmes de amido plasticizados após o processamento por fusão: (i) cristalinidade residual e (ii) cristalinidade induzida pelo processamento (RICO et al., 2016).

A cristalinidade residual é uma estrutura cristalina associada ao amido nativo remanescente no filme e é causada pela não gelatinização completa do amido durante o processamento (LIU et al., 2009). O amido de milho utilizado apresentou cristalinidade do tipo A, típica dos cereais. Como pode ser visto na figura 32, os filmes de amido com adição de cevada, não apresentaram os picos característicos do amido nativo em seus padrões de DRX, indicando que não há cristalinidade residual e houve a destruição completa da estrutura cristalina do amido nativo durante o processamento.

Há, também, um quarto tipo de cristalinidade do amido, o tipo V, formado pela cristalização da amilose com lipídios, que apresenta picos de intensidade nos ângulos de difração 2θ em aproximadamente $12,6^\circ$, $13,2^\circ$, $19,6^\circ$ e $20,6^\circ$, que está relacionada a cristalinidade induzida pelo processamento (CORRADINI et al., 2005). A cristalinidade induzida pelo processamento é causada pela cristalização de cadeias de amilose complexadas com plastificantes (RAQUEZ et al., 2008). Esse tipo de cristalinidade é induzida pelo processamento térmico, onde as fortes interações entre os grupos hidroxilas das cadeias moleculares do amido são substituídas por ligações de hidrogênio formadas entre o amido e o plastificante. O tipo de cristalinidade desenvolvido pelo filme de amido é afetado pelo plastificante utilizado. Assim, filmes de amido plastificados com glicerol apresentam pico de difração em $19,6^\circ$, atribuído a estrutura do tipo V_h , que é o caso deste estudo. Os filmes plastificados com sorbitol apresentam um pico a $18,0^\circ$ atribuído a estrutura do tipo E_h (CASTAÑO et al., 2012).

Os difratogramas de raios X dos filmes de amido com adição de bagaço de cevada (figura 32) não apresentaram cristalinidade residual do amido, e sim cristalinidade induzida pelo processamento, e pela utilização de plastificante, com picos em aproximadamente $21,8^\circ$ e discretos picos em aproximadamente $34,8^\circ$, os quais são relacionados a celulose presente no bagaço de cevada.

Figura 32 - Difratoômetro dos filmes de amido com bagaço de cevada com diferentes granulometrias



5.8 Ângulo de Contato

A molhabilidade da superfície é relacionada ao ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície em questão. Uma superfície que apresenta ângulo de contato menor que 90° é denominada hidrofílica. Entre 90° e 150° , a superfície possui características hidrofóbicas, e acima de 150° a superfície é denominada superhidrofóbica, sendo de 180° o ângulo formado por uma esfera perfeita em contato com a superfície (RAMANATHAN; WEIBEL; LEAL, 2009). É interessante conhecer as propriedades de hidrofobicidade dos materiais, para determinação de sua aplicação.

A hidrofilicidade é a propriedade onde ocorre o espalhamento da água pela superfície do material. A hidrofobicidade é conhecida como a característica "repelente à água", dificultando a molhabilidade da superfície do material. A água não pode se espalhar na superfície hidrofóbica e, portanto, reduz seu contato com a superfície, formando assim gotas de água esféricas na superfície hidrofóbica devido à baixa energia superficial. No entanto, quando a superfície é

hidrofílica, uma gota de água se espalhará e será adsorvida sobre a superfície (AHMAD et al., 2015).

Na tabela 10 é possível observar os valores médios de ângulo de contato e seus respectivos desvios padrão. Os ângulos obtidos tanto para a superfície dos filmes de amido sem adição do bagaço de cevada, quanto para as superfícies dos filmes de amido com bagaço de cevada foram inferiores a 90°, indicando que as amostras apresentam características hidrofílicas, e a adição de bagaço de cevada não provocou alteração nessas características. Os valores encontrados estão abaixo dos encontrados na literatura, que variam entre 30 e 68°, variando de acordo com as composições empregadas em cada trabalho (THIRÉ et al., 2004; DA SILVA et al., 2007; AMARAL; D. P. et al., 2010).

Amaral (2010) que desenvolveu filmes de amido de mandioca com bagaço de cevada por extrusão, ângulos de contato médios de aproximadamente 33°, o maior valor de ângulo de contato em relação a teste trabalho pode ser devido à ausência de água nas formulações de Amaral (2010).

Tabela 10 - Valores de ângulos de contato para os filmes de amido com e sem adição de bagaço de cevada.

Filme	Ângulo de Contato
Amido	14,58° ± 1,05°
2,5% (35 <i>mesh</i>)	16,09° ± 5,08°
2,5% (60 <i>mesh</i>)	13,30° ± 1,45°
1% (100 <i>mesh</i>)	14,89° ± 1,63°

Devido à natureza hidrofílica e às propriedades de barreira à água mais fracas, os produtos à base de amido possuem aplicações mais limitadas, pois absorvem água facilmente e incham, o que pode resultar em perda nas suas propriedades mecânicas. No entanto, alguns trabalhos estudam a possibilidade de aumentar a hidrofobicidade de materiais à base de amido, através de diferentes modificações químicas na superfície dos filmes, que podem ser realizadas para adaptar a estrutura molecular do amido. Tais modificações podem ser realizadas ligando compostos hidrofóbicos a cadeias de amido, e

também por meio de tratamentos de recobrimento a plasma (THIRÉ et al., 2004; QIAO et al., 2018).

5.9 Ensaio de Biodegradação

Através dos gases coletados durante o ensaio e analisados em cromatógrafo a gás, foram obtidos gráficos contendo o fluxo dos gases CH₄, CO₂ e N₂O ao longo de 94 dias de incubação das amostras (figuras 33, 34, 35, 36, 37 e 38). A tabela 11 apresenta o cronograma dos dias de coleta de gases.

Tabela 11 - Dias de coleta de gases.

Dias de coleta de gases após a incubação das amostras																
2	3	7	9	11	17	24	31	38	45	52	59	65	73	80	87	94

As figuras 33, 35 e 37 apresentam os fluxos médios diários dos gases CH₄, CO₂ e N₂O ao longo dos 94 dias de ensaio e as figuras 34, 36 e 38 apresentam os fluxos médios acumulativos dos gases no mesmo período.

Observando as emissões de gás metano (CH₄) (figuras 33 e 34), nota-se que houve maiores valores de emissões para os frascos contendo os filmes de amido, quando comparado com os frascos contendo apenas solo. Porém, os frascos contendo os filmes de amido com 1% de bagaço de cevada de granulometria de 100 *mesh* apresentou uma média de emissão de CH₄ negativa, indicando que nesses frascos ocorreu um maior consumo de CH₄ pelo solo do que emissão do gás.

Carmo (2016) que realizou ensaio de biodegradação com filmes de amido utilizando a mesma metodologia, observou valores médios de CH₄ negativos para todos os seus filmes incubados, filmes estes de amido de milho e filmes de amido com bagaço de cana de açúcar e óleos. Campagner et al. (2014), também observou este comportamento em seu trabalho, porém somente na quarta semana de incubação. Possivelmente pode ter ocorrido a metanotrofia, que é um processo aeróbico onde ocorre a oxidação do metano, comportamento este característico de alguns microrganismos presentes no solo (SERRANO-SILVA et al., 2014).

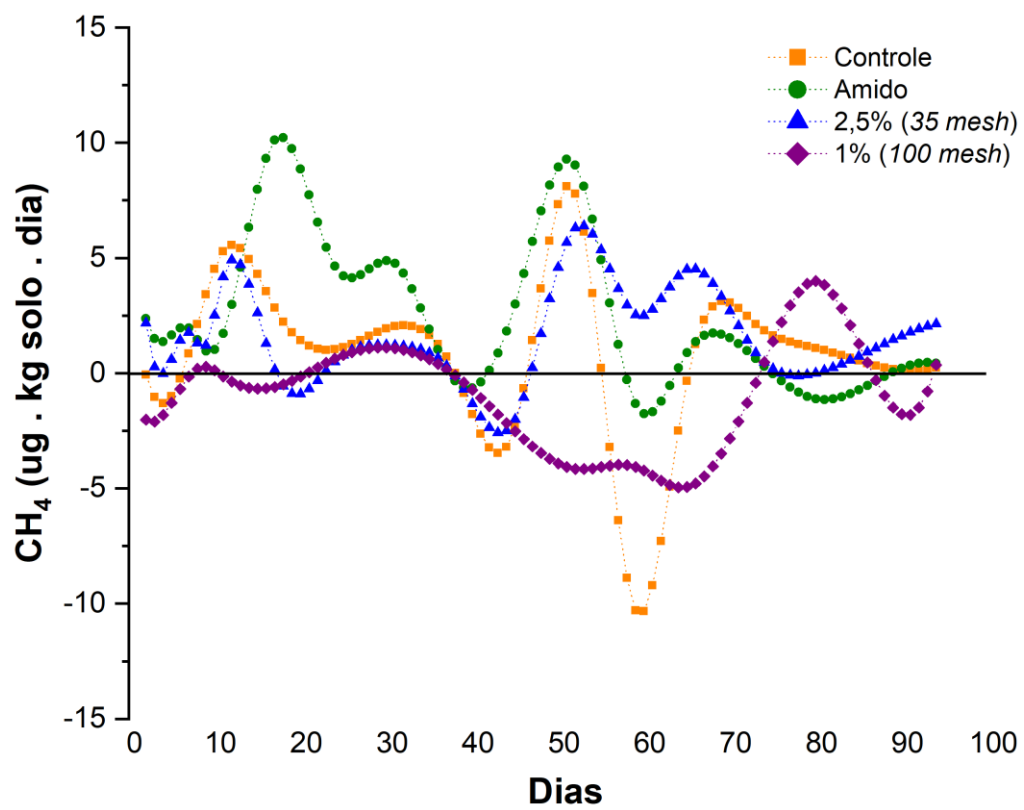
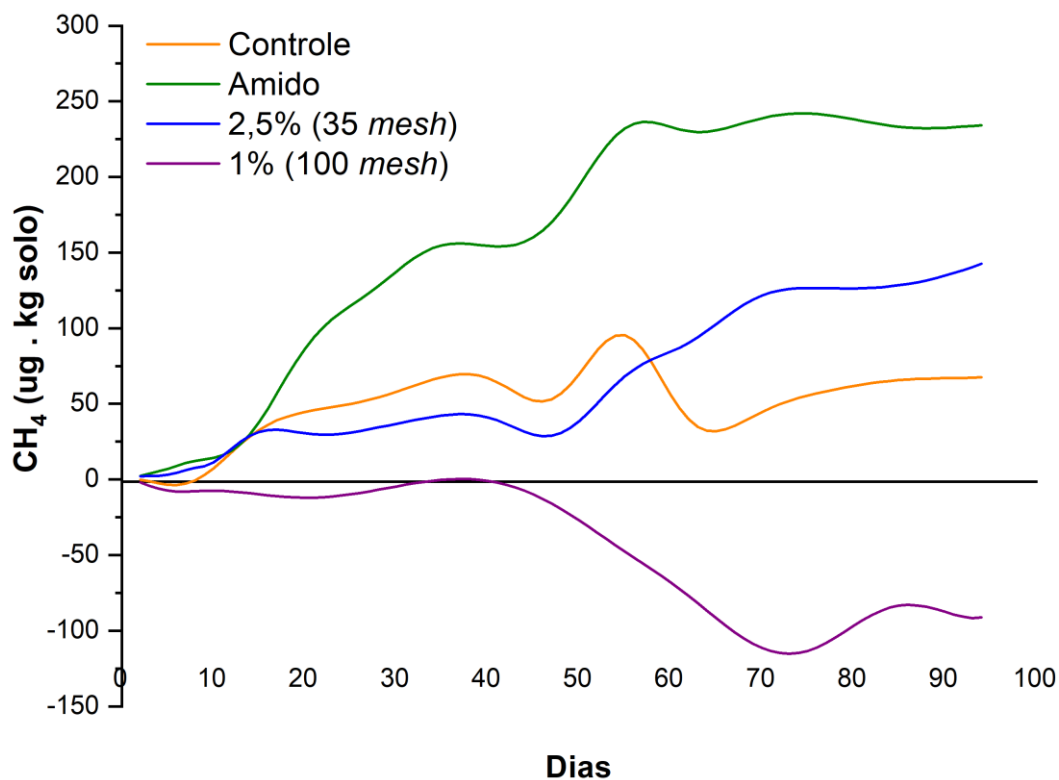
Figura 33 - Fluxo médio de CH₄ no período de 94 dias.

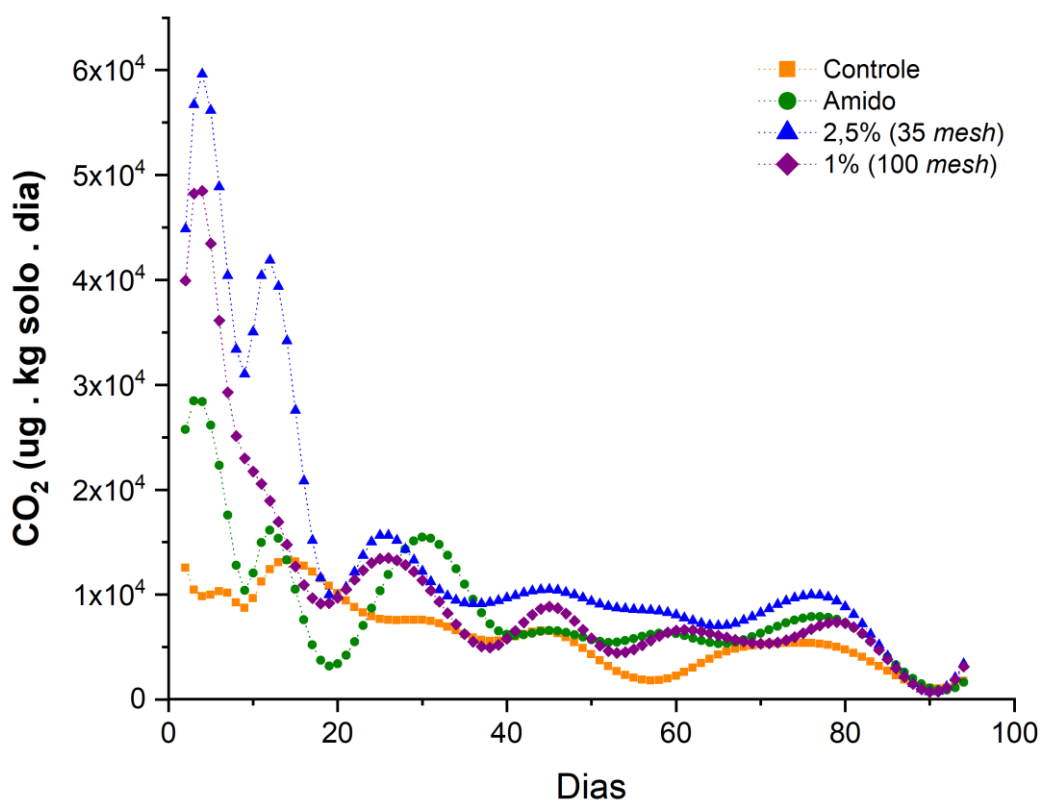
Figura 344 – Fluxo médio acumulativo de CH₄ no período de 94 dias.

Analisando as emissões médias diárias de gás carbônico (CO₂) (figura 35) nota-se que durante os primeiros dias de coleta, ocorreu uma maior emissão em todos os frascos estudados e, posteriormente, ocorreu uma desaceleração das emissões. O maior pico de emissão registrado foi para os frascos contendo os filmes contendo 2,5% de bagaço de cevada, seguido dos frascos com os filmes 1% de bagaço de cevada, dos frascos contendo os filmes de amido sem adição de bagaço de cevada e os frascos de controle contendo apenas solo. Os frascos contendo os filmes de amido com 2,5% de bagaço de cevada (35 *mesh*) apresentaram os maiores picos de emissão ao longo de quase todo ensaio, ficando similar aos outros frascos após aproximadamente 80 dias.

Após 80 dias de incubação, os valores de CO₂ emitidos pelos frascos contendo os filmes variaram entre 1356,6 e 543,4 µg⁻¹.frasco⁻¹.dia⁻¹ (Figura 35), se aproximando dos valores emitidos pelos frascos de controle, que foi em torno de 585,34 µg⁻¹.frasco⁻¹.dia⁻¹, indicando possivelmente que os filmes chegaram próximos ao fim de sua degradabilidade, pois a liberação de CO₂ é um indicador da biodegradação dos materiais avaliados (NUNES et al., 2019).

Em um estudo da biodegradação de amido plastificado realizado por Allganer (2010) foi obtida a estabilização da emissão de CO₂ após aproximadamente 100 dias de ensaio, ou seja, após aproximadamente 60% do material ser convertido em CO₂. Essa estabilização pode ter ocorrido devido à indisponibilidade de nutrientes para a continuidade da atividade biológica ou, ainda, sugere a fixação do carbono através do consumo energético da microbiota e formação de biomassa.

Figura 35 - Fluxo médio de CO₂ no período de 94 dias.

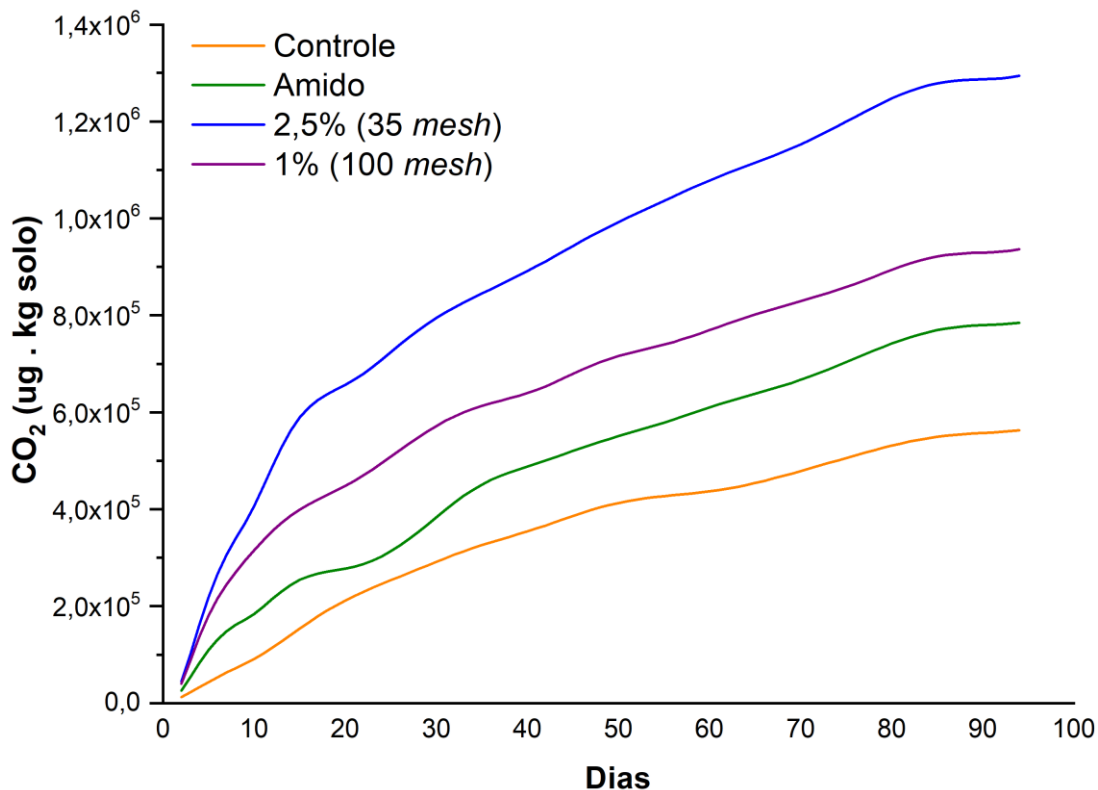


Observando as emissões médias acumulativas de cada tratamento (figura 36), nota-se que a maior emissão ocorreu nos frascos contendo os filmes com 2,5% de bagaço de cevada com granulometria de 35 *mesh*, com uma emissão 71,26% superior aos frascos contendo apenas solo. Os frascos contendo os filmes de amido e os filmes contendo 1% de bagaço de cevada (100 *mesh*) apresentaram aumento nas emissões de CO₂ de 32,36% e 28,26%, respectivamente, em relação aos frascos de controle contendo apenas o solo.

A maior emissão de gases para os frascos contendo os filmes, pode ser explicado por um fenômeno do solo chamado efeito *priming*, que é a aceleração

da degradação a matéria orgânica presente no solo, provocado pela presença do polímero que elevou a quantidade carbono no solo, consequentemente aumentando as emissões de gases (DE CARVALHO JUNIOR et al., 2019).

Figura 36 – Fluxo médio acumulativo de CO₂ no período de 94 dias.



Este aumento na emissão de CO₂ nos frascos contendo os filmes com adição de cevada, deve estar relacionada à carga orgânica do bagaço de cevada, que ocasiona o aumento da carga de carbono (C) no solo, elevando a atividade microbiana e, consequentemente, aumentando a taxa de respiração do solo (DE URZEDO et al., 2013; SCOTT et al., 2000). A análise elementar realizada nos filmes (Tabela 12), demonstra que os filmes com adição de cevada apresentaram um maior percentual de C, conforme a quantidade de cevada, afirmando o que foi descrito anteriormente. Portanto, os filmes com maior quantidade de bagaço, apresentaram a maior emissão de CO₂.

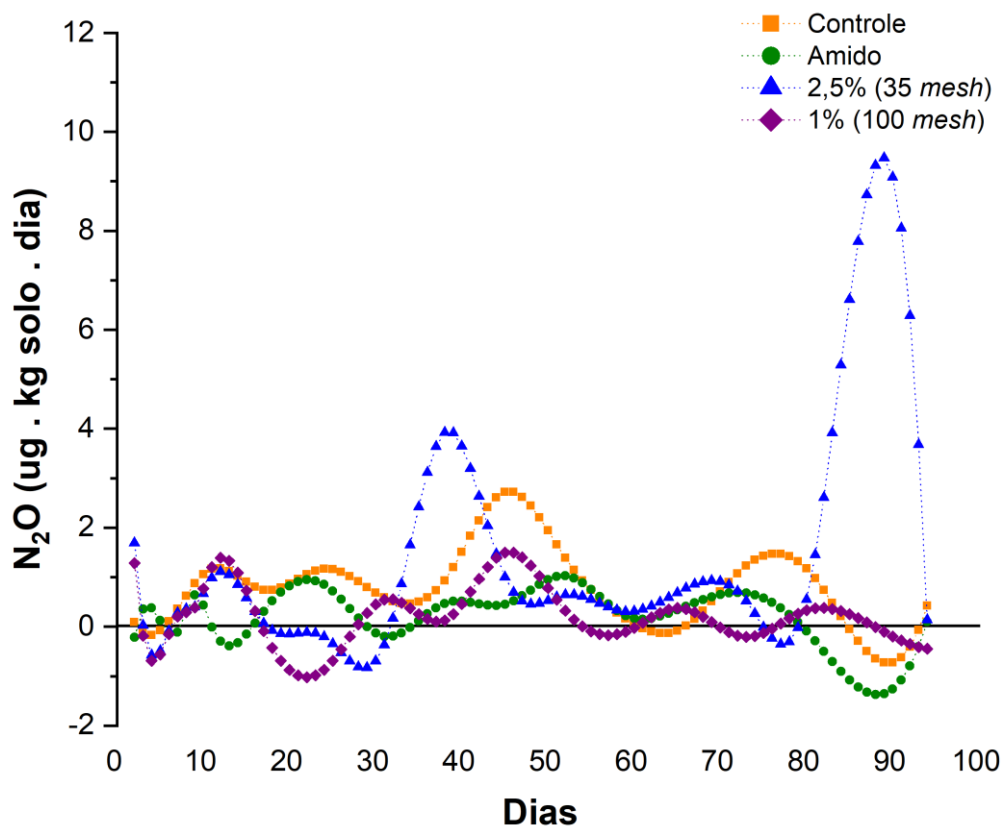
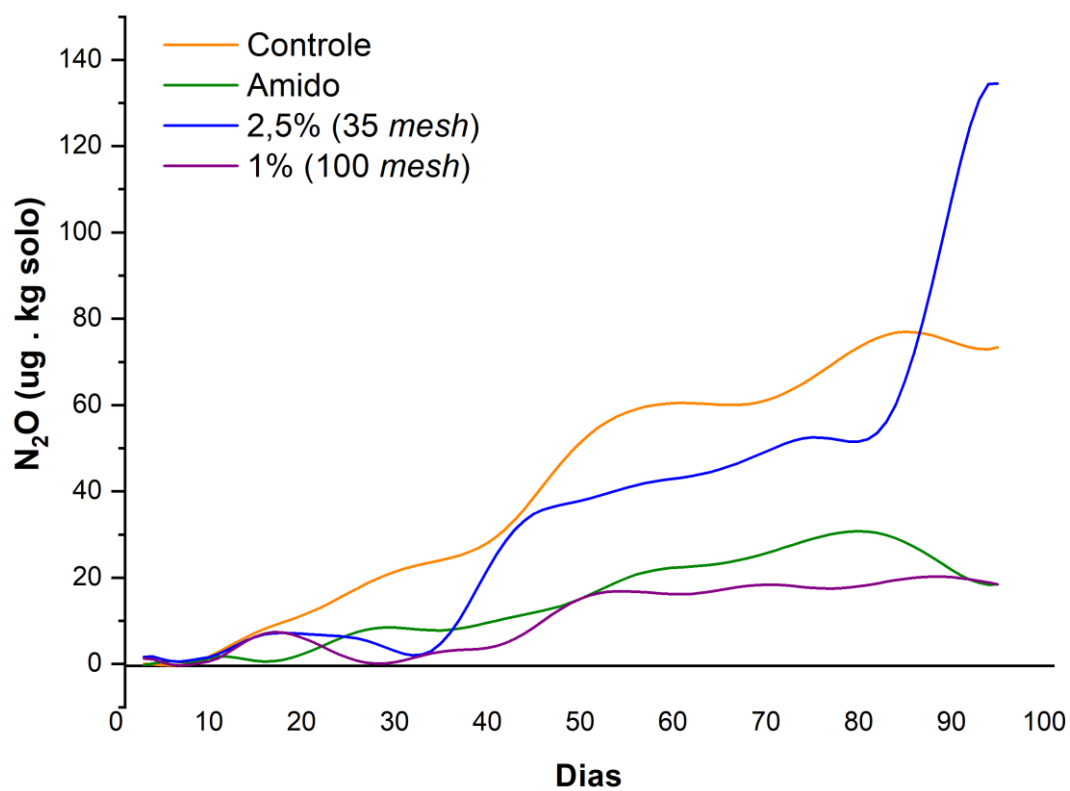
Carmo (2016) e Campagner (2014) também observaram o mesmo resultado em seus ensaios, nos quais os filmes com reforços de bagaço de cana de açúcar e de lignossulfonatos apresentaram um maior valor de emissão de

CO₂, devido ao aumento de carbono no solo, proveniente dos reforços utilizados durante a obtenção dos filmes.

Azevedo et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes para o ensaio de biodegradabilidade em compósitos de PBAT com adição de fibras de casca de arroz, onde ocorreu o aumento na liberação de CO₂, a medida que a quantidade de fibras foi aumentada na composição dos compósitos. Indicando, assim, que a incorporação da casca de arroz acelerou a biodegradação do sistema.

Quanto às emissões de óxido nitroso (N₂O) (figura 37 e 38) foram obtidos valores bem dispersos, apresentando resultados pouco conclusivos. As maiores emissões foram as emitidas pelos frascos contendo os filmes contendo 2,5% de bagaço de cevada (35 *mesh*), enquanto as menores emissões foram para os frascos contendo os filmes de amido sem cevada. Com Campagner et al. (2014), os valores de N₂O para os frascos de controle e para os contendo os filmes poliméricos de amido sem reforço, se mantiveram praticamente constantes e muito próximos a zero por todo período de incubação, enquanto que para os frascos contendo os filmes de amido com adição dos lignossulfonatos os valores de N₂O foram superiores até a terceira semana de incubação.

No entanto, Carmo (2016) obteve resultados contrários, sendo suas maiores emissões para os frascos com filmes de amido, e as menores para os frascos contendo filmes de amido com fibra cana de açúcar, quando comparados com os frascos de controle.

Figura 37 – Fluxo médio de N₂O no período de 94 dias.Figura 38 - Fluxo médio acumulativo de N₂O no período de 94 dias.

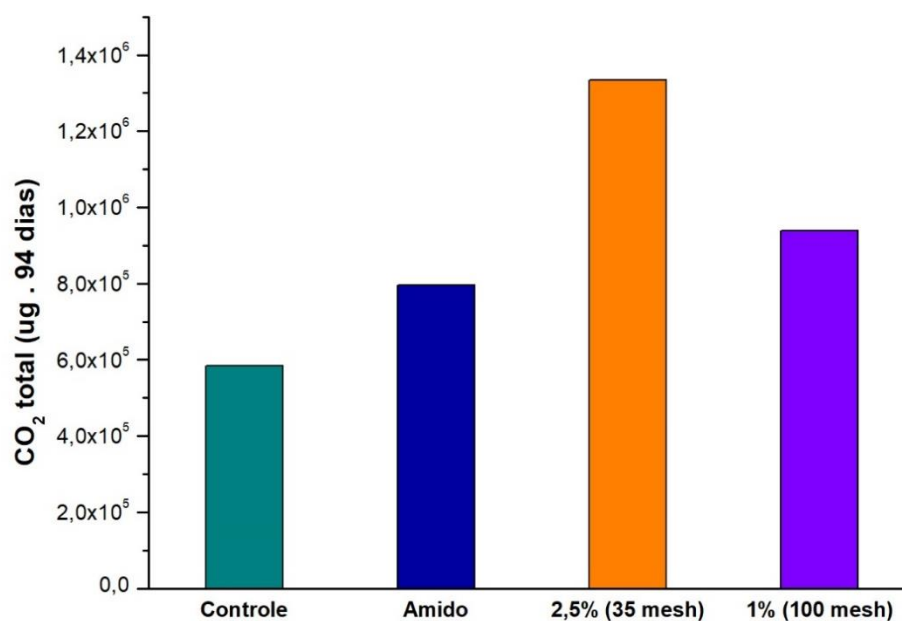
Os filmes contendo o bagaço de cevada, apresentam uma maior quantidade de nitrogênio em sua estrutura (Tabela 12), então estes resultados podem estar relacionados a presença do nitrogênio no material, que é liberado durante o processo de degradação.

Tabela 12 - Resultado da análise elementar realizadas nas amostras.

	C (%)	H (%)	N (%)
Amido	33,41	8,65	0,23
2,5% (35 mesh)	34,59	7,86	0,62
1% (100 mesh)	33,80	8,69	0,42

Para fazer um balanço das emissões dos três gases de efeito estufa (GEE), toda emissão registrada durante o ensaio de biodegradação foi convertida em emissões equivalentes de CO₂.

A figura 40 apresenta os valores médios de CO₂ total emitidos no período de 94 dias, considerando as emissões CH₄ e N₂O, como CO₂ equivalente. Para cálculo dos valores de CO₂ equivalente, foram utilizados os valores de potenciais de aquecimento global do horizonte temporal de 100 anos (GWP – *Global Warming Potential*) em relação ao CO₂, do Quinto Relatório de Avaliação do IPCC, 2014 (AR5) (Tabela 13).

Figura 39 – Comparação dos filmes em relação a conversão de CO₂ eq totalTabela 13- Valores de potenciais de aquecimento global em relação ao CO₂ (GWP)

Gases	GWP
CO ₂	1
N ₂ O	28
CH ₄	265

A tabela 14 apresenta os valores médios de emissões de CO₂ equivalente total para cada amostra. Comparando com os frascos de controle, os frascos contendo o filme com 2,5% de bagaço de cevada de granulometria de 35 *mesh* apresentou um aumento nas emissões de CO₂ de aproximadamente 118%, seguido de 61% e 36% para os frascos contendo os filmes com 1% de bagaço de cevada de granulometria de 100 *mesh* e para os filmes de amido sem adição de bagaço de cevada, respectivamente. Este comportamento é explicado pela

maior quantidade de carbono presente nos filmes elevando, assim, as emissões de CO₂.

Tabela 14 – Valores médios de emissões de CH₄, N₂O, CO₂ e CO₂ eq.

	Emissões médias de gases (ug.94 dias)			
	CH₄ → CO₂ eq	N₂O → CO₂ eq	CO₂	CO₂ eq total
Controle	67,54 → 1,89 ×10 ³	73,35 → 1,94 ×10 ⁴	5,63 ×10 ⁵	5,83×10 ⁵
Amido	234,13 → 6,55 ×10 ³	18,48 → 4,90 ×10 ³	7,84 ×10 ⁵	7,96 ×10 ⁵
2,5% (35 mesh)	142,56 → 3,99 ×10 ³	134,51 → 3,56 ×10 ⁴	1,30 ×10 ⁶	1,33 ×10 ⁶
1% (100 mesh)	-91,20 → -2,55 ×10 ³	18,44 → 4,89 ×10 ³	9,37 ×10 ⁵	9,39 ×10 ⁵
Valor total de emissões de CO₂eq durante o ensaio				3,64 ×10⁶

Observa-se (tabela 14) que durante a realização do ensaio, a emissão total de CO₂ no período de 94 dias para os 16 frascos de ensaio foi de 3,64.10⁶ ug de CO₂, aproximadamente 7,35.10³ ug de CO₂eq por quilo de solo/dia, que é um valor relativamente pequeno se comparado a outros emissores de gases de efeito estufa, como no caso dos fertilizantes utilizados no solo (tabela 15). Assim, os materiais biodegradáveis mesmo emitindo gases de efeito estufa durante o processo de biodegradação, esses valores são baixos quando comparado a outros emissores de CO₂, não sendo prejudiciais ao ambiente.

Tabela 15 - Comparativo de emissões de CO₂.

	Emissões de CO₂	Referência
Biodegradação de filmes de amido	7,35.10 ³ ug.kg solo.dia	Próprio Autor
Solo com biochar	1,46.10 ⁶ ug.kg solo.dia	(OO et al., 2018)
Solo com dolomita	1,07.10 ⁶ ug.kg solo.dia	(OO et al., 2018)
Solo com fertilização mineral	4,96.10 ⁶ ug.m ² solo.dia	CARMO et al. (2014)
Solo com composto de lodo	9,33.10 ⁶ ug.m ² solo.dia	CARMO et al. (2014)

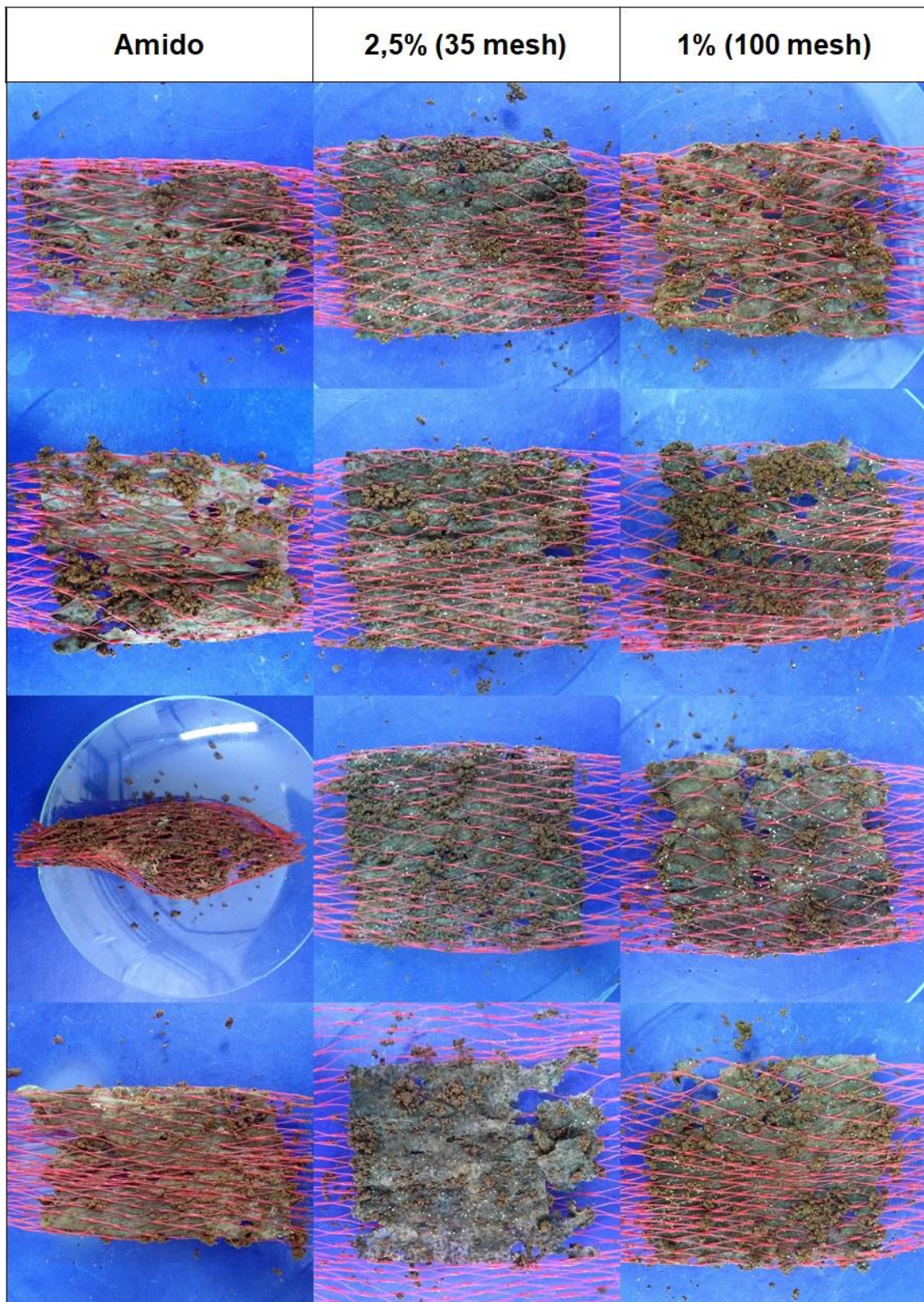
A figura 41 apresenta as amostras de filmes retiradas do solo após os 94 dias de ensaio. Pode-se notar que nenhuma amostra apresentou degradação

total, porém foi notável em todas as amostras o processo de degradação e a ação dos microrganismos.

As relações de quantidade de carbono em relação ao nitrogênio presente no solo também influenciam nas frações de biodegradação, assim como as características do solo, para determinação do grau de biodegradação de materiais plásticos no solo (ALLGANER, 2010). Assim pode haver variação da biodegradabilidade de acordo com o meio onde o material se apresenta.

Para um melhor estudo do processo de degradação dos materiais, na figura 42 pode-se observar amostras de filmes de amido e filmes contendo 2,5% de bagaço de cevada (35 *mesh*) e 1% de bagaço de cevada (100 *mesh*), que foram retiradas do solo semanalmente, durante um período de 9 semanas.

Figura 40 - Fotografias das amostras retiradas do solo após 94 dias.



Na figura 42 pode-se observar, nas primeiras semanas, maior degradação nos filmes contendo bagaço de cevada fato que pode ser atribuído à maior absorção de umidade no material devido às fibras, provocando o aumento da atividade microbiana, ou seja, os filmes que absorveram mais água aumentaram a atividade dos microrganismos e assim, conseqüentemente, a taxa de degradação aumentou.

Nota-se na 6ª semana (42 dias, figura 42) que o filme de amido sem adição de cevada ainda apresentava regiões mais claras, sem presença visível de microrganismos e fungos. Enquanto que, para os filmes com adição de bagaço de cevada, na 3ª semana já não foi possível observar regiões livres de microrganismos. Ao final das 9 semanas foi possível perceber que a ação dos microrganismos e o processo de degradação foi maior nos filmes contendo bagaço de cevada.

Os resultados demonstram que os filmes com adição de fibras de bagaço de cevada apresentaram melhor potencial de biodegradação, tornando-os mais suscetíveis a ataques de microrganismos. Resultados estes compatíveis com os obtidos pelos autores Ibrahim et al. (2019), que estudaram a biodegradação de filmes de amido de milho com reforço de fibras de casca de milho.

Após a retirada das amostras do solo foram realizadas imagens de MEV em algumas amostras (Figuras 43 e 44), onde foi possível observar a presença de diferentes microrganismos oriundos do solo, indicados nas figuras por setas amarelas. A microflora do solo é constituída por diversos microrganismos, entre eles bactérias, fungos e actinomicetos, que atuam juntos no processo de biodegradação (SHAH, 2008; AHMED, 2018).

Figura 41 – Fotografias das amostras retiradas do solo semanalmente durante período de 63 dias.

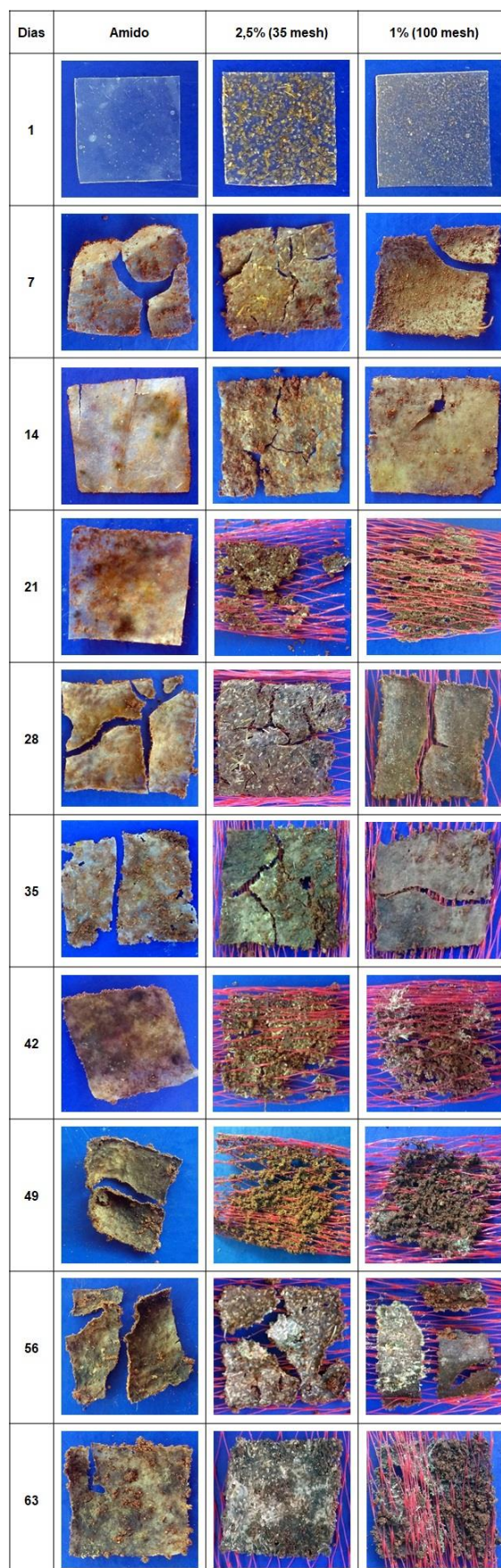


Figura 42 - Imagens de MEV de amostras de filmes de amido retirados do solo após 14 dias.

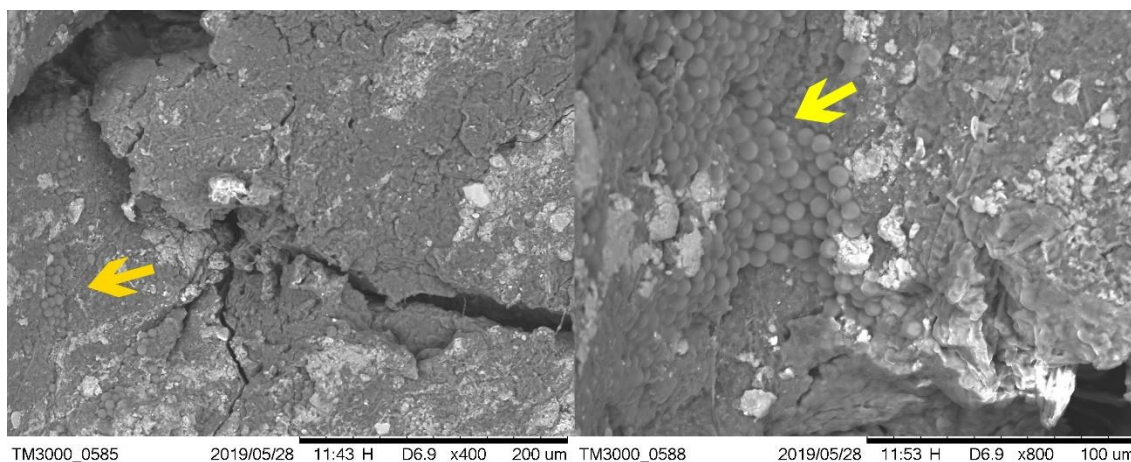
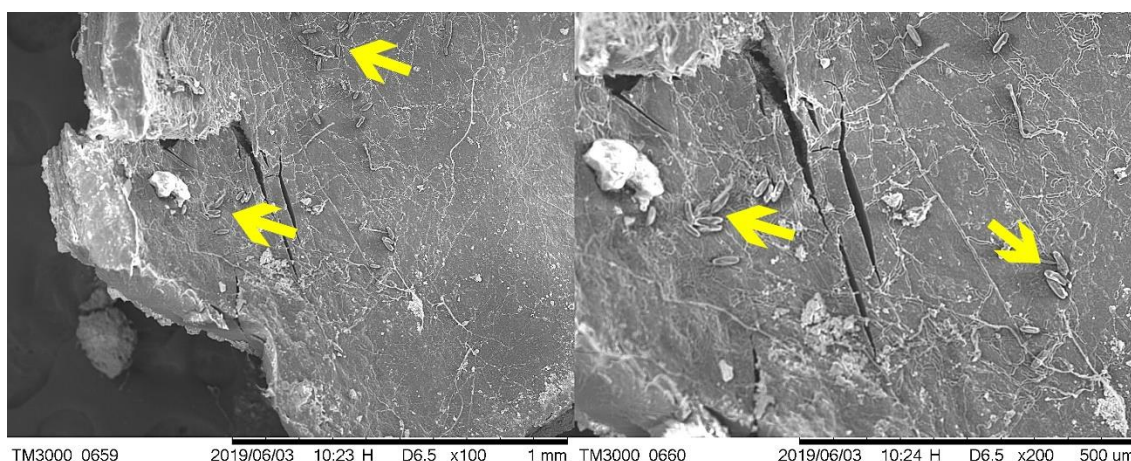


Figura 43 - Imagens de MEV de amostras de filme de amido retiradas do solo após 28 dias com ampliações de 100x e 200x.



Uma das vantagens da utilização de materiais poliméricos biodegradáveis na área agrícola, em relação aos materiais comumente utilizados para cobertura de solo, produzidos principalmente de polietileno (PE), pode-se destacar a não geração de microplásticos. A cobertura de solo com filmes de polímeros sintéticos (filmes plásticos) é uma das mais significativas fontes de microplásticos em ambientes terrestres devido à sua aplicação intensiva e descarte inadequado (HUANG et al., 2020). Há relatos que cerca de 128.652 km² de terras agrícolas são cobertas com filmes plásticos em todo o mundo (BRIASSOULIS; GIANNOULIS, 2018). É trabalhoso e demorado remover toda a cobertura do

campo e, então, os filmes plásticos ou suas partes são frequentemente deixados intencional ou involuntariamente em solos agrícolas, onde se tornam quebradiços e se decompõem em pedaços e partículas (ASTNER et al., 2019). Portanto, o descarte inadequado de filmes plásticos agrícolas pode levar ao acúmulo de microplásticos em solos agrícolas, representando uma ameaça considerável à vida selvagem terrestre e à segurança alimentar (RAMOS et al., 2015).

Assim, o emprego dos filmes de amido na agricultura se torna uma alternativa atraente em relação ao desperdício de filmes plásticos sintéticos, além de reduzir a contaminação dos solos, contemplando, assim, princípios da economia circular.

5.10 Teste de Massa Seca

Uma preocupação de longo prazo com plásticos biodegradáveis é a influência desses materiais no meio ambiente, incluindo sobre plantas e animais. É necessário a avaliação e o monitoramento da influência dos produtos degradados, nos solos e no crescimento das plantas. Embora sejam encontrados alguns trabalhos na literatura (AHMED et al., 2018; PATHAK; NAVNEET, 2017) que avaliaram a biodegradação de polímeros, provenientes de recursos renováveis ou não, se encontra poucos trabalhos relacionados à avaliação da ecotoxicidade desses polímeros direcionados para a indústria agrícola e florestal. Assim, o teste de massa seca se baseia na influência de substâncias presentes nos polímeros, na germinação de sementes, inibição de crescimento ou qualquer efeito adverso em plantas (CASTILLO et al., 2019).

Sementes de alface foram plantadas na presença de filmes de amido com e sem adição de cevada, para a realização do teste de massa seca em plântulas, afim testar a possível utilização do material como embalagens para mudas.

Figura 44 – Plântulas de alface após 30 dias de plantio.



A tabela 16 apresenta os valores médios da porção radicular (PR), porção aérea (PA), peso fresco (PF) e peso seco (PS) das plântulas. Onde nota-se que não ocorreu diferença significativa no desenvolvimento das plântulas sem a presença de filme, ou com filmes de amido sem adição de cevada e com adição de 1% de bagaço de cevada de 100 *mesh*. Enquanto que as plântulas na presença do filme contendo 2,5% de bagaço de cevada de 35 *mesh* apresentaram os menores valores de porção radicular e aérea. Porém, em relação ao peso fresco das plântulas, não houve diferença significativa na presença ou não dos filmes.

Analisando os valores do peso seco das plântulas notou-se que apenas as plântulas que estavam na presença dos filmes de amido contendo 2,5% de bagaço de cevada com 35 *mesh*, apresentaram nível de significância maior que 5% no teste de Tukey. Portanto, a presença dos filmes no solo não inibe a germinação de sementes de alface, não afetando o desenvolvimento das mesmas.

Tabela 16 - Tabela de dados das plântulas de alface.

Dados das Plântulas de Alface				
	PR	PA	PF	PS
	(cm)		(g)	
Controle	8,25	8,3	0,3152 _a	0,0154 _a
Amido	7,05	7,6	0,1484 _a	0,0090 _{ab}
35 – 2,5%	4,3	3,55	0,0472 _a	0,0038 _b
100 – 1%	7,05	8,25	0,1651 _a	0,0089 _{ab}

* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

(PR) – porção radicular, (PA) – porção aérea, (PF) – peso fresco e (PS) – peso seco.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que as fibras de bagaço de cevada agiram como um reforço, melhorando propriedades mecânicas de resistência à tração, e não interferindo negativamente na estabilidade térmica do material. Todos os filmes desenvolvidos neste trabalho se mostraram biodegradáveis, não ocasionaram efeitos de toxicidade em plantas de alface (*Lactuca sativa*), e nem geraram microplásticos, podendo ser considerada a utilização dos filmes com possível aplicação na agricultura, como em embalagens para mudas ou coberturas de solo e plantações. Dentre os filmes desenvolvidos pode ser destacado o filme contendo 2,5% de bagaço de cevada com granulometria de 35 *mesh*, pois este apresentou melhores resultados de resistência mecânica, mantendo a biodegradabilidade do material.

O aumento do uso de matérias-primas de fontes renováveis para a produção de embalagens gera alternativas ao consumo de embalagens convencionais produzidas a partir do petróleo. Ao considerar o uso de embalagens biodegradáveis de matéria prima de fonte renovável pode haver muitas vantagens, como a redução do volume de resíduos poliméricos sólidos em aterros sanitários, como também a redução das emissões de CO₂, pois as matérias-primas de fontes renováveis podem sequestrar carbono, já que utilizam o CO₂ como fonte energética para seu desenvolvimento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Elaboração e avaliação de novas formulações, que permitam incorporação de maiores porcentagens de fibras de bagaço de cevada, por exemplo, acima de 5%.
- Realização da lavagem das fibras anteriormente à incorporação.
- Elaboração de outras formulações de filmes que contenham diferentes plastificantes, e avaliação da influência desses nas propriedades mecânicas e térmicas dos filmes.
- Continuação da realização dos ensaios de biodegradação, acrescida da análise da microbiota dos microorganismos presentes.

8. REFERÊNCIAS

AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis investigation of partially hydrolyzed starch. **Thermochimica Acta**, v. 319, n. 1–2, p. 17–25, 2002.

AHMAD, N. A. et al. Membranes with great hydrophobicity: A review on preparation and characterization. **Separation and Purification Reviews**, v. 44, n. 2, p. 109–134, 2015.

AHMED, T. et al. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7287–7298, 2018.

ALGANER, K. Emissões de CO₂ como parâmetro da Avaliação do Ciclo de Vida do amido de milho plastificado com glicerol destinado à compostagem. 2010, 119f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ALI, A. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by corn and wheat hulls. v. 45159, p. 1–9, 2017.

ALI, A. et al. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by apricot and walnut shells. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 38, p. 1–10, 2019.

ALVES, A. C. L. Blendas de amido termoplástico e poli (álcool vinílico-co-etileno). 2018, 108f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Caracterização de cevada (*Hordeum vulgare*) resíduo de indústria cervejeira antes e após a adsorção de íons Pb(II). **Revista Mirante**, v.8, n. 1, p. 149-158, 2015.

ASTNER, A. F. et al. Science of the Total Environment Mechanical formation of

micro- and nano-plastic materials for environmental studies in agricultural ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 685, p. 1097–1106, 2019.

AZEVEDO, J. B. et al. Biodegradation evaluation of composites with natural fiber by weight loss and CO₂ production. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1115–1129, 2016.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007. 189 p.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 2017.

BRIASSOULIS, D.; GIANNOULIS, A. Evaluation of the functionality of bio-based plastic mulching films. **Polymer Testing**, v. 67, n. February, p. 99–109, 2018.

BRITO G.F., et. al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, n.2, p. 127 – 139, 2011.

CAMPAGNER, A. M. R. et al. A Filmes Poliméricos Baseados em Amido e Lignossulfonatos : Preparação , Propriedades e Avaliação A da Biodegradação. v. 24, p. 740–751, 2014.

CARMO, J. B. et al. Emissão de CO₂ do solo após reflorestamento e aplicação de lodo de esgoto. **Bragantia**, v. 73, p. 312-318, 2014.

CARMO, K. P. Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos de amido de milho nativo e modificado com incorporação de fibras de bagaço de cevada e óleos vegetais. 2016, 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba.

CASTAÑO, J. et al. Processing and characterization of starch-based materials from pehuen seeds (*Araucaria araucana* (Mol) K. Koch). **Carbohydrate**

Polymers, v. 88, n. 1, p. 299–307, 2012.

CASTILLO, C. et al. Influence of thermoplasticized starch on physical-chemical properties of new biodegradable carriers intended for forest industry. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 924–929, 2019.

CHEN, X. et al. Investigation of glycerol concentration on corn starch morphologies and gelatinization behaviours during heat treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. July, p. 56–64, 2017.

CHIOU, B. S., et. al. Starch Polymers: Chemistry, Engineering, and Novel Products. In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.

CHUNG, Y. L. et al. Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 391–396, 2010.

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT BOIX, A. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. **Carbohydrate Polymers**, v. 191, n. March, p. 205–215, 2018.

CORRADINI, E. et al. Comparative studies of corn thermoplastic starches with different amylose content. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 268–273, 2005.

DAI, L. et al. Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 174, p. 82–88, 2015.

DE CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, n. 2, p. 189–194, 2001.

DE CARVALHO JUNIOR, J. I. T. et al. Type and quantity of biochar influenced soil microbial activity and carbon priming effect. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 40, n. 4, p. 1405–1415, 2019.

DE URZEDO, D. I. et al. Effects of organic and inorganic fertilizers on greenhouse gas (GHG) emissions in tropical forestry. **Forest Ecology and Management**, v. 310, p. 37–44, 15 dez. 2013.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DO AMARAL, L. J. D. et al. Obtenção de amidos termoplásticos para a extrusão de pós cerâmicos. **Polimeros**, v. 26, n. December, p. 60–67, 2016.

EDHIREJ, A. et al. Preparation and Characterization of Cassava Starch/Peel Composite Film. **Polymer Composites**, v. 39, n. 5, p. 1704–1715, 2018.

ELIASSON, A.C. Carbohydrates in food. New York: Marcel Dekker, 1996. 664p.

FAZELI, M.; FLOREZ, J. P.; SIMÃO, R. A. Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification. **Composites Part B: Engineering**, v. 163, n. October 2018, p. 207–216, 2019.

FERREIRA, B. et al. Obtenção de um novo derivado carboxilado de celulose microcristalina : uma síntese fácil e sem solvente. v. 9, n. 1, 2017.

FREITAS, R. M. **Estudo das Propriedades Dinâmico Mecânicas e de Biodegradação de Acetatos de Celulose com Diferentes Graus de Substituição**. 2016. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2016.

GAZONATO, E. C. et al. Thermomechanical Properties of Corn Starch Based Film Reinforced with Coffee Ground Waste as Renewable Resource. **Materials**

Research, v. 22, n. 2, 2019.

GOMES DOS SANTOS, L. et al. Desenvolvimento de compósitos de amido termoplástico reforçados com fibras de curauá natural da amazônia eco-compósitos de amido com fibras de curauá. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 17, n. 4, p. 230–239, 2016.

GU, J. D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 52, n. 2, p. 69–91, 2003.

HUANG, Y. et al. Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment *. **Environmental Pollution**, v. 260, p. 114096, 2020.

IBRAHIM, M. I. J. et al. Potential of using multiscale corn husk fiber as reinforcing filler in cornstarch-based biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, 2019.

IWATA, T. Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3210–3215, 2015.

JAYASEKARA, R. et al. Biodegradation by Composting of Surface Modified Starch and PVA Blended Films. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 2, p. 49–56, 2003.

JIMÉNEZ, A. et al. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058–2076, 2012.

LI, L. et al. Development and characterization of irradiated-corn-starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, n. April, p. 395–400, 2018.

LIMA, B. N. B. et al. Characterization of Commercial Edible Starch Flours. **Polimeros**, v. 22, n. 5, p. 486–490, 2012.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.

MILHOMEM, K. P., Estudo do bagaço de cevada e da palha de milho como materiais adsorventes alternativos para remoção do agrotóxico carbaril de meio aquoso contaminado. 2018, 197f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Goiás, Catalão.

MONTERO, B. et al. Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1094–1104, 2017.

MOTAUNG, T. E.; MOCHANE, M. J. Systematic review on recent studies on sugar cane bagasse and bagasse cellulose polymer composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 31, n. 10, p. 1416–1432, 2018.

MUSCAT, D. et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, 2012.

NAFCHI, A. M. et al. Thermoplastic starches : Properties , challenges , and prospects. p. 61–72, 2013.

NASERI-NOSAR, M.; ZIORA, Z. M. Wound dressings from naturally-occurring polymers: A review on homopolysaccharide-based composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 189, n. February, p. 379–398, 2018.

NIRANJANA PRABHU, T.; PRASHANTHA, K. A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications. **Polymer Composites**, v. 39, n. 7, p. 2499–2522, 2018.

NUNES, M. A. B. S. et al. Effect of Babassu Mesocarp Incorporation on the Biodegradation of a PBAT/TPS Blend. **Macromolecular Symposia**, v. 383, n. 1,

p. 1–5, 2019.

OECD: Organisation for Economic Cooperation and Development. **OECD guideline 208**. Terrestrial Plant Test: 208, Seedling Emergence and Seedling Growth Test, 2003.

OO, A. Z. et al. Effect of dolomite and biochar addition on N₂O and CO₂ emissions from acidic tea field soil. **PLoS ONE**, v. 13, n. 2, p. 1–23, 2018.

ORUE, A. et al. Bionanocomposites based on thermoplastic starch and cellulose nanofibers. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 29, n. 6, p. 817–832, 2016.

PAIVA, D. et al. Reinforcement of thermoplastic corn starch with crosslinked starch/chitosan microparticles. **Polymers**, v. 10, n. 9, p. 1–14, 2018.

PAN, H. et al. The effect of MDI on the structure and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) blends. **RSC Advances**, v. 8, n. 9, p. 4610-4623, 2018.

PLASTICS EUROPE. **Plastics the Facts. An analysis of European plastics production, demand and waste data**. Disponível em: <>. Acesso em: 25 jan. 2020.

PARKER, L. A Whopping 91% of Plastic isn't Recycled, **National Geographic**, 2018. Disponível em: <https://news.nationalgeographic.com/2017/07/plastic-produced-recycling-waste-ocean-trash-debris-environment/> Acesso em: 01/08/2019.

PATHAK, V. M.; NAVNEET. Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 4, n. 1, 2017.

PETERSSON, L.; OKSMAN, K. Biopolymer based nanocomposites: Comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement.

Composites Science and Technology, v. 66, n. 13, p. 2187–2196, 2006.

PRACHAYAWARAKORN, J.; HANCHANA, A. Effect of neem wood sawdust content on properties of biodegradable thermoplastic acetylated cassava starch/neem wood sawdust composites. **Starch/Staerke**, v. 69, n. 3–4, p. 1–9, 2017.

RAMANATHAN, R.; WEIBEL, D. E.; LEAL, P. H. DE M. Controle Da Hidrofilicidade E Hidrofobicidade em filmes de polipropileno por irradiação UV assistida na presença de vapores reativos. p. 1–6, 2009.

RAMOS, L. et al. Science of the Total Environment Polyethylene fi Im incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina. **Science of the Total Environment, The**, v. 523, p. 74–81, 2015.

RAQUEZ, J. M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 159–169, 2008.

REDDY, K. O. et al. Extraction and characterization of cellulose single fibers from native african napier grass. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, n. February, p. 85–91, 2018.

RICO, M. et al. Processing and characterization of polyols plasticized-starch reinforced with microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 83–93, 2016.

ROSSETO, M. et al. Starch–gelatin film as an alternative to the use of plastics in agriculture: a review. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 99, n. 15, p. 6671–6679, 2019.

RUJNIĆ-SOKELE, M.; PILIPOVIĆ, A. Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review. **Waste Management and Research**, v. 35, n. 2, p. 132–140, 2017.

SAETUN, V. et al. Green Composites Based on Thermoplastic Starch and Rubber Wood Sawdust. 2017.

SAHARI, J. et al. Mechanical and thermal properties of environmentally friendly composites derived from sugar palm tree. **Materials and Design**, v. 49, p. 285–289, 2013.

SAIEH, S. E. et al. Biodegradable composites of recycled thermoplastic starch and sawdust: the effect of cellulose nanofibers, nanoclay and temperature. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 28, n. 10, p. 873–880, 2019.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch - A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 1, p. 1–17, 2006.

SANGRONIZ, A. et al. Blends of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) with poly(hydroxi amino ether) for packaging applications: Miscibility, rheology and transport properties. **European Polymer Journal**, v. 105, n. June, p. 348–358, 2018.

SANTANA, J. S. et al. Morphological, barrier, and mechanical properties of cassava starch films reinforced with cellulose and starch nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 4, p. 1–10, 2019.

SARDON, H.; DOVE, A. P. Plastics recycling with a difference. **Science (New York, N.Y.)**, v. 360, n. 6387, p. 380–381, 2018.

SAWADA, H. ISO standard activities in standardization of biodegradability of plastics—development of test methods and definitions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1–3, p. 365–370, 2002.

SCOTT, A. et al. Grassland amended with sewage sludge. **Soil Use and Management**, v. 16, p. 36–41, 2000.

SERRANO-SILVA, N. et al. Methanogenesis and Methanotrophy in Soil: A Review. **Pedosphere**, v. 24, n. 3, p. 291–307, 2014.

SESSINI, V. et al. Humidity-activated shape memory effect on plasticized starch-based biomaterials. **Carbohydrate Polymers**, v. 179, n. September 2017, p. 93–99, 2018.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008.

SINGH, T. et al. Agriculture waste reinforced corn starch-based biocomposites: Effect of rice husk/walnut shell on physicomechanical, biodegradable and thermal properties. **Materials Research Express**, v. 6, n. 4, 2019.

S. ISO: International Organization for Standardization. Soil Quality - Determination of the Effects of Pollutants on Soil Flora. Part2: Effects of Chemicals on the Emergence of Higher Plants, 1995.

SUDHARSAN, K. et al. Production and characterization of cellulose reinforced starch (CRT) films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 83, p. 385–395, 2016.

TAGHIZADEH, A.; FAVIS, B. D. Effect of high molecular weight plasticizers on the gelatinization of starch under static and shear conditions. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1799–1808, 2013.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K.; GUPTA, R. K. Review: Raw Natural Fiber-Based Polymer Composites. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 19, n. 3, p. 256–271, 2014.

THE ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. the New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics & Catalysing Action. 2017.

THIRÉ, R. M. S. M. et al. Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à

base de amido por meio de polimerização por plasma. **Polímeros**, v. 14, n. 1, p. 57–62, 2004.

TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722–3742, 2009.

VAN SOEST, J.J.G.; DE WIT, D.; VLIEGENTHART, J.F.G. Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v.61, p.1927-1937, 1996.

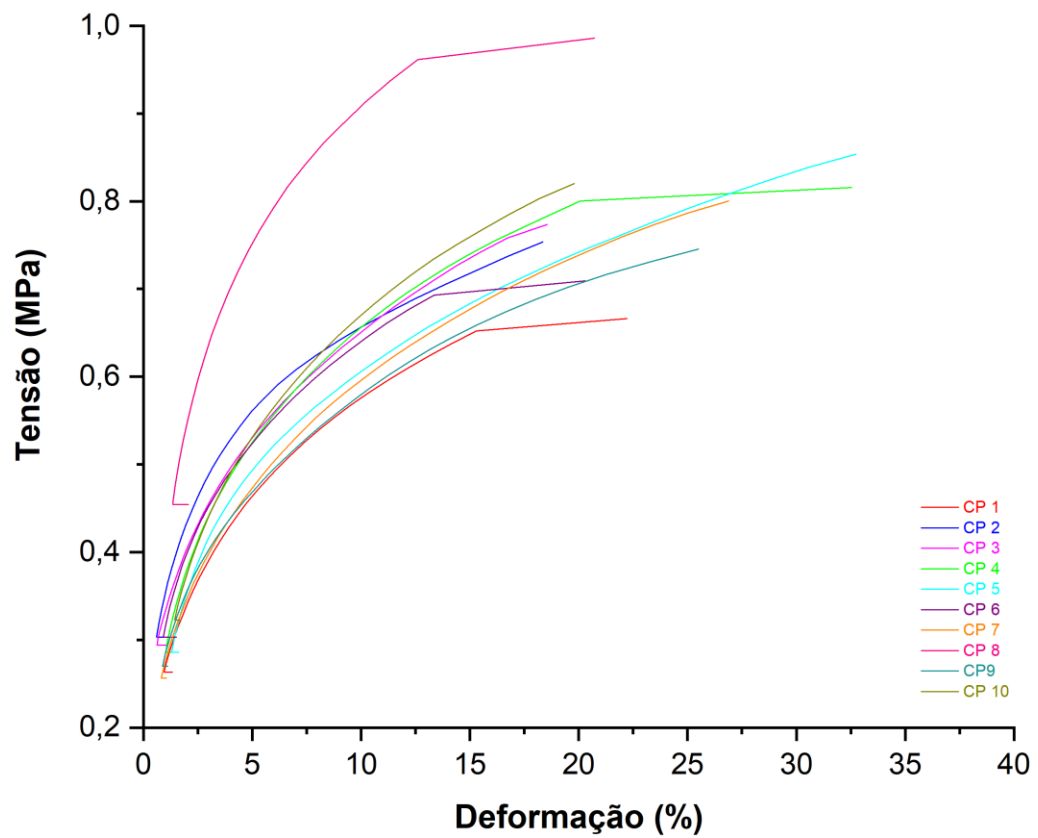
VIEGAS, L. P. Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de amido com quitosana para aplicação em embalagens de alimentos, 2016, 74f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacases.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

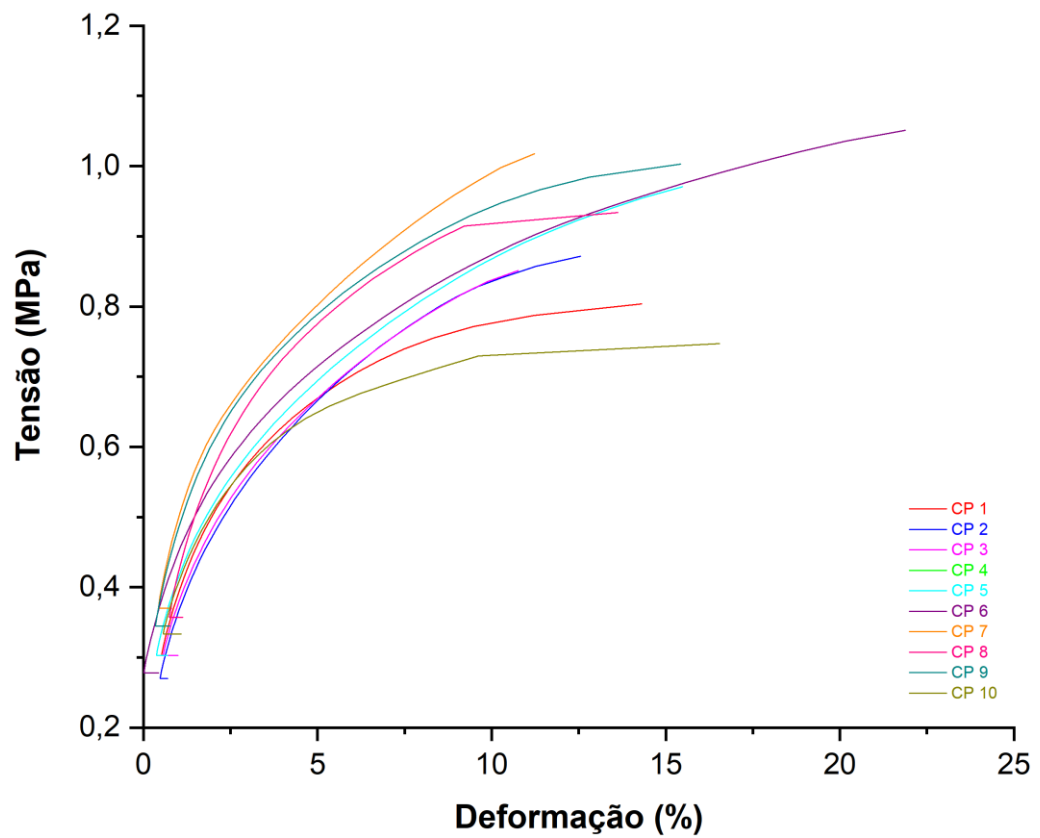
YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymer blends and composites from renewable resources. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 31, n. 6, p. 576–602, 2006.

ZHONG, Y. et al. Comparison of gelatinization method, starch concentration, and plasticizer on physical properties of high-amylose starch films. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 2, p. 1–8, 2018.

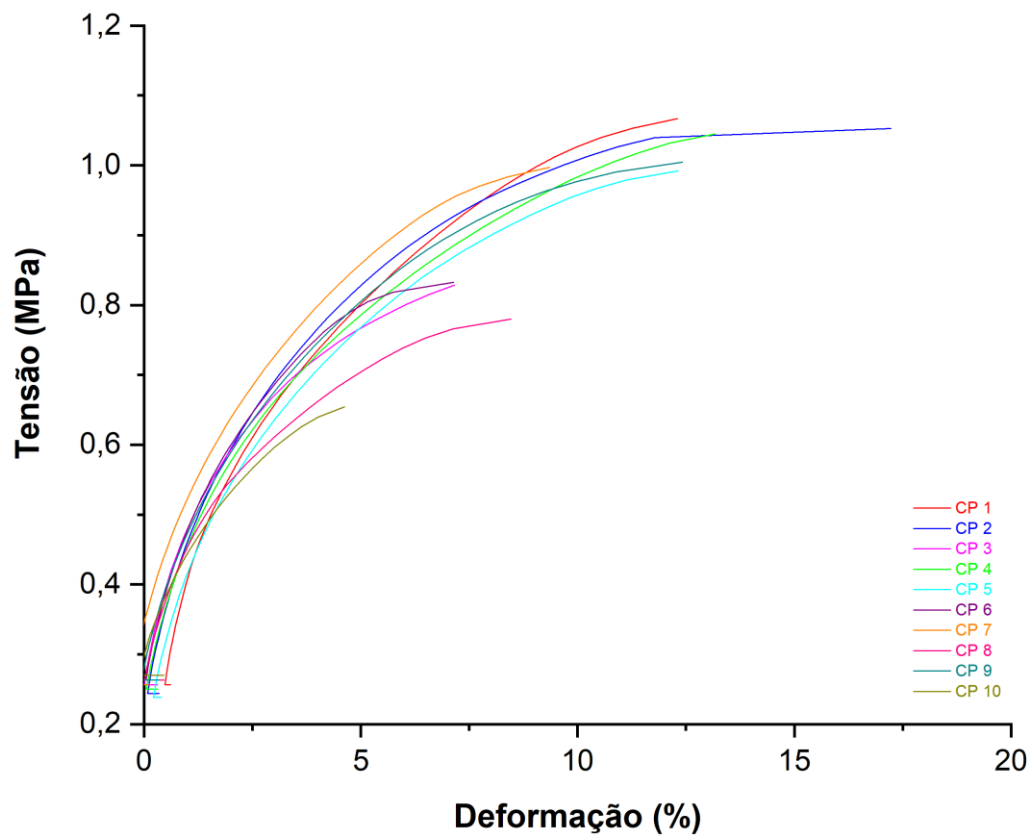
Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do filme de amido de milho contendo 1% de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 35 mesh.



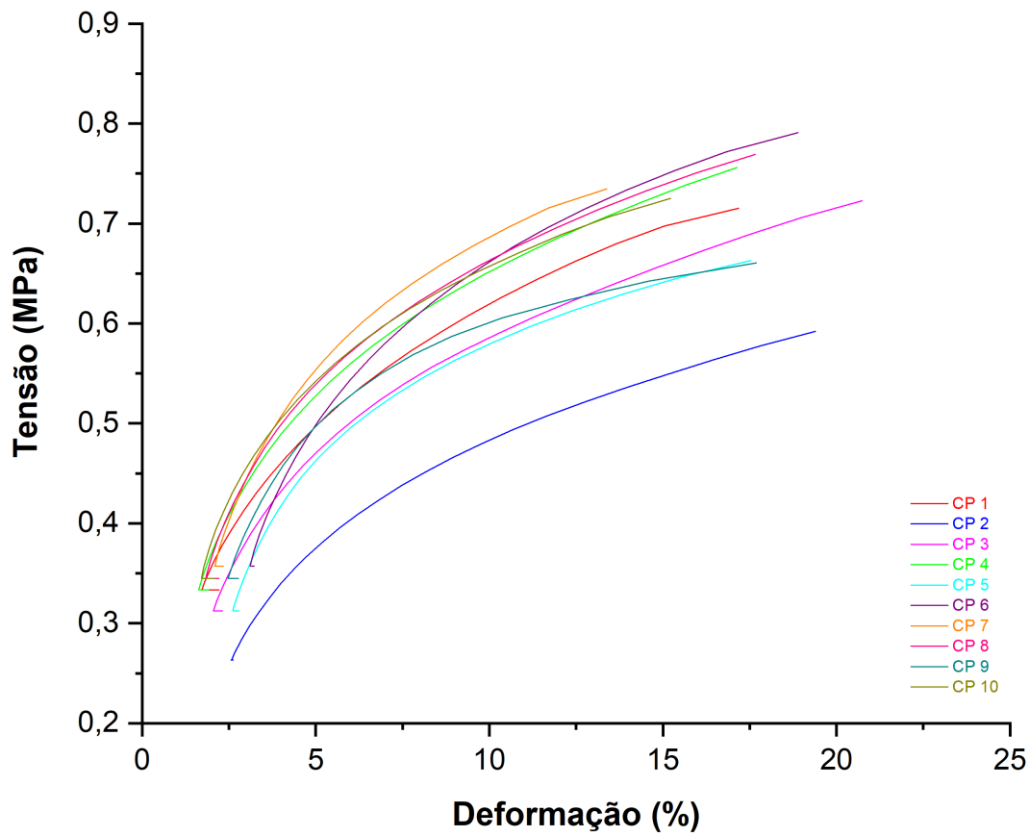
Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do filme de amido de milho contendo 2,5% de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 35 mesh.



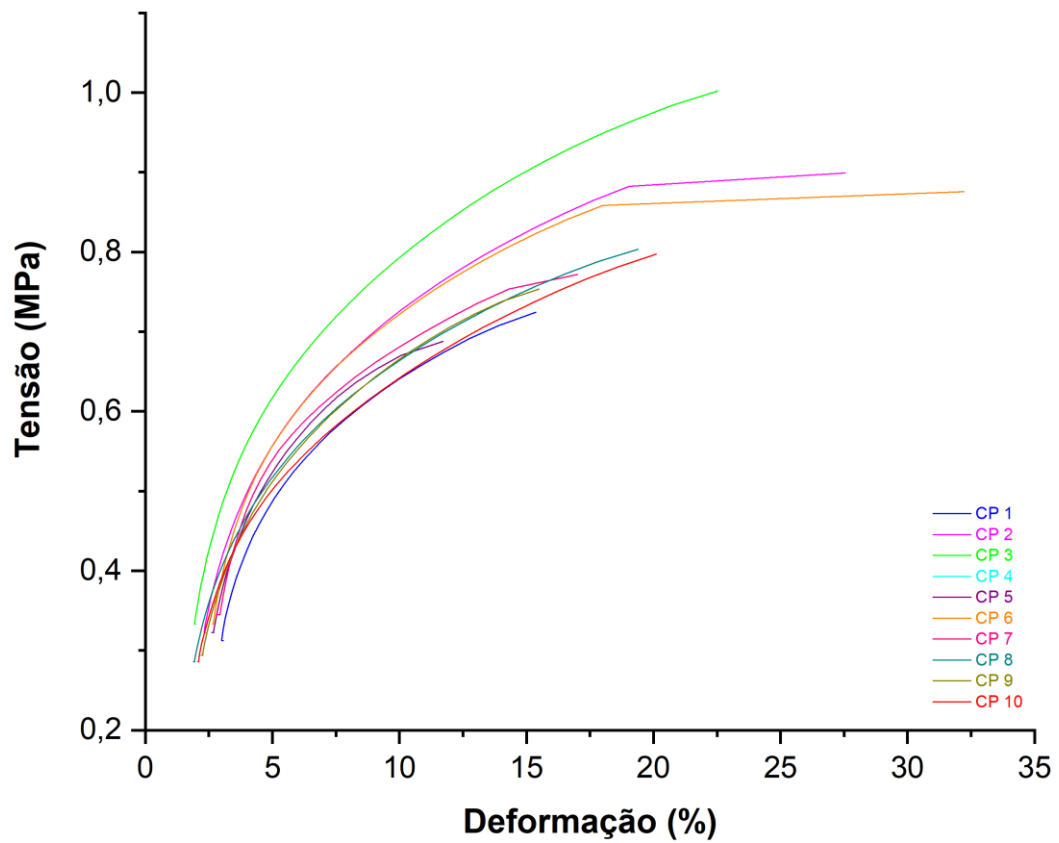
Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do filme de amido de milho contendo 5% de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 35 mesh.



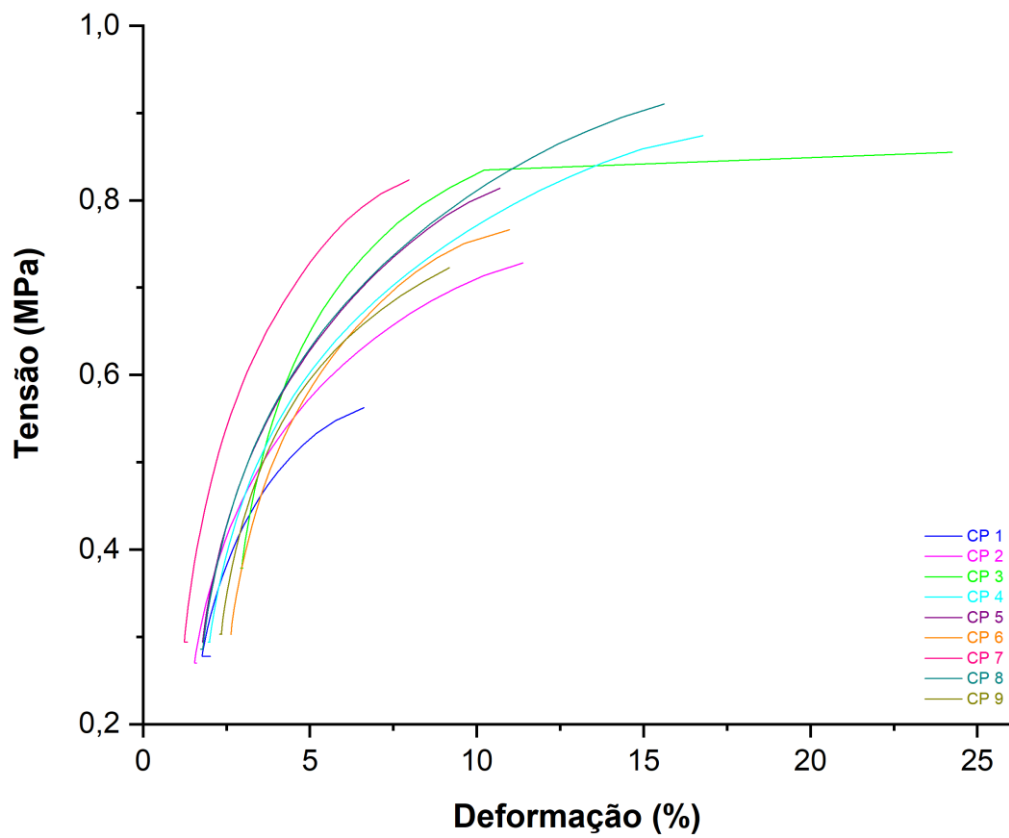
Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do filme de amido de milho contendo 1% de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 60 mesh.



Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do filme de amido de milho contendo 2,5% de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 60 mesh.



Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do filme de amido de milho contendo 5% de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 60 mesh.



Curva de tensão x deformação dos corpos de prova do filme de amido de milho contendo 1% de fibras de bagaço de cevada com granulometria de 100 mesh.

